

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日                      2003年 3月27日  
Date of Application:

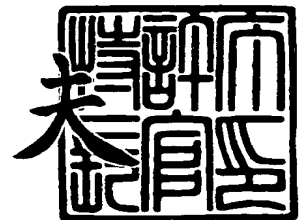
出願番号                      特願2003-089351  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [JP2003-089351]

出願人                      コニカミノルタホールディングス株式会社  
Applicant(s):

2004年 2月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



出証番号    出証特2004-3006571

【書類名】 特許願

【整理番号】 DIW00819

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 1/494

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 コニカ株式会社内

    【氏名】 後藤 成人

【特許出願人】

    【識別番号】 000001270

    【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100094710

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 岩間 芳雄

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 012151

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9005888

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

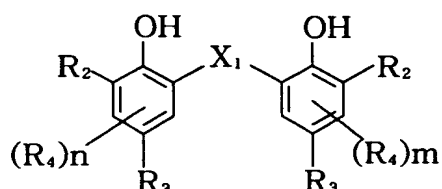
【発明の名称】 熱現像感光材料及び画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、有機銀塩、ハロゲン化銀、バインダー、還元剤、カプラー、カプラーと反応して発色像を形成する現像主薬を含む熱現像感光材料において、前記還元剤が下記一般式 (1) で表される化合物を含み、かつ前記カプラーが下記一般式 (CP) で表される化合物であり、カプラーと現像主薬により形成される色素像の極大吸収波長における最大濃度の総和が 0.01 以上 0.50 以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【化 1】

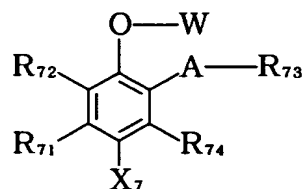
一般式 (1)



〔式中、 $X_1$ はカルコゲン原子または $-CHR_1-$  ( $R_1$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。)を表し、 $R_2$ はアルキル基を表す。2つの $R_2$ は同一でも異なってもよいが、少なくとも一方は2級または3級のアルキル基である。 $R_3$ は水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。 $R_4$ はベンゼン環上に置換可能な基を表し、 $m$ 及び $n$ は各々0～2の整数を表す。〕

【化 2】

一般式 (CP)



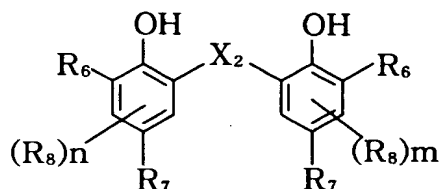
〔式中、 $R_{71}$ は水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の、アルキル基、アルコキシ基、 $-NHCO-R$ 基 ( $R$ はアルキル基、アリール基または複素環

基を表す。)を表す。Aは $-\text{NHCO}-$ 基、 $-\text{CONH}-$ 基または $-\text{NHCONH}-$ 基を表し、 $\text{R}_{73}$ は置換または無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表す。また、 $-\text{A}-\text{R}_{73}$ は水素原子であってもよい。Wは水素原子または $-\text{CONH}-\text{R}_{75}$ 基、 $-\text{CO}-\text{R}_{75}$ 基または $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{75}$ 基 ( $\text{R}_{75}$ は置換または無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表す。)を表し、 $\text{R}_{72}$ 、 $\text{R}_{74}$ は水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の、アルキル基、アルコキシ基、カルバモイル基またはニトリル基を表す。 $\text{X}_7$ は水素原子、または現像主薬との酸化カップリング反応で離脱しうる基を表す。]

【請求項2】 還元剤がさらに下記一般式(2)で表される化合物を含むことを特徴とする請求項1に記載の熱現像感光材料。

### 【化3】

#### 一般式(2)



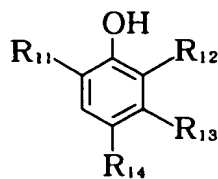
[式中、 $\text{X}_2$ はカルコゲン原子または $-\text{CHR}_5-$  ( $\text{R}_5$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。)を表し、 $\text{R}_6$ はアルキル基を表す。2つの $\text{R}_6$ は同一でも異なってもよいが、2級または3級のアルキル基であることはない。 $\text{R}_7$ は水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。 $\text{R}_8$ はベンゼン環上に置換可能な基を表し、 $m$ 及び $n$ は各々0～2の整数を表す。]

【請求項3】 一般式(1)で表される化合物と一般式(2)で表される化合物の質量比が5:95～45:55であることを特徴とする請求項1～2のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

【請求項4】 画像形成層を有する面側に下記一般式(YA)で表される化合物を含有する請求項1～3のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

## 【化 4】

一般式 (YA)



〔式中、 $R_{11}$ は置換または無置換のアルキル基を表し、 $R_{12}$ は水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基またはアシルアミノ基を表すが、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ は2-ヒドロキシフェニルメチル基であることはない。 $R_{13}$ は水素原子または置換もしくは無置換のアルキル基を表し、 $R_{14}$ はベンゼン環に置換可能な置換基を表す。〕

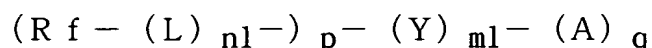
【請求項5】 現像温度123℃、現像時間13.5秒で熱現像して得られる画像が、拡散濃度（Y軸）と常用対数露光量（X軸）の単位長の等しい直交座標上に示される特性曲線において、拡散光での光学濃度で0.25～2.5の範囲における平均階調が2.0～4.0であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

【請求項6】 画像形成層を有する面側に、ビニル化合物、ヒドラジン誘導体、シラン化合物及び4級オニウム塩から選ばれる少なくとも1種の省銀化剤を含有することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

【請求項7】 バインダーのガラス転移温度（ $T_g$ ）が70～150℃であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

【請求項8】 下記一般式（SF）で表される化合物を含有することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

一般式 (SF)



〔式中、 $R_f$ は弗素原子を有する置換基を表し、 $L$ は弗素原子を有しない2価の連結基を表し、 $Y$ は弗素原子を有しない（ $p + q$ ）価の連結基を表し、 $A$ はアニオン基またはアニオン塩基を表す。 $m_1$ 、 $n_1$ は各々0または1の整数を表し、

p 及び q は各々 1～3 の整数を表す。ただし、q が 1 の時、 $n_1$  と  $m_1$  は同時に 0 とはならない。]

【請求項 9】 ハロゲン化銀が、平均粒子サイズ 10～50 nm のハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料。

【請求項 10】 ハロゲン化銀が、更に平均粒子サイズ 55～100 nm のハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料。

【請求項 11】 ハロゲン化銀が、カルコゲン化合物により化学増感されたハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とする請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料。

【請求項 12】 画像形成層に含有される銀量が  $0.3 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$  であることを特徴とする請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料。

【請求項 13】 支持体を挟んで、画像形成層側の最表面の十点平均粗さ ( $R_z(E)$ )、支持体を挟んで、画像形成層と反対側の最表面の十点平均粗さ ( $R_z(B)$ ) とするとき  $R_z(E)/R_z(B)$  の値が 0.1 以上 0.7 以下であることを特徴とする請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料。

【請求項 14】 支持体をはさんで、画像形成層側の層に含まれるマット剤の平均粒子サイズが最大のものの平均粒子サイズを  $L_e (\mu\text{m})$ 、支持体をはさんで、画像形成層と反対側の層に含まれるマット剤の平均粒子サイズが最大のものの平均粒子サイズを  $L_b (\mu\text{m})$  とするとき、 $L_b/L_e$  が 2.0 以上 10 以下であることを特徴とする請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料。

【請求項 15】 請求項 1～14 のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料を、熱現像処理装置を使用して熱現像部の搬送速度を  $10 \sim 200 \text{ mm/sec}$ 、感光材料供給部から画像露光部の間の搬送速度を  $10 \sim 200 \text{ mm/sec}$ 、画像露光部での搬送速度を  $10 \sim 200 \text{ mm/sec}$  で熱現像することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像感光材料に関し、更に詳しくは、高濃度で、光照射画像保存性、銀色調等に優れた熱現像感光材料及びそれを用いた画像形成方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、医療や印刷製版の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が作業性の上で問題となっており、近年では、環境保全、省スペースの観点からも処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、熱を加えるだけで画像形成ができる熱現像感光材料が実用化され、上記分野で急速に普及してきている。

熱現像感光材料（以後、単に熱現像材料または感光材料ともいう。）自体は既に古くから提案されており、例えば、米国特許 3, 152, 904 号明細書、同 3, 457, 075 号明細書に記載されている。

この熱現像材料は、通常、熱現像処理機と呼ばれる熱現像材料に安定した熱を加えて画像を形成する熱現像処理装置により処理される。上述したように、近年の急速な普及に伴い、この熱現像処理装置も、多量に市場に供給されて来た。ところが熱現像処理時の温湿度条件によっては、感光材料と熱現像処理装置の搬送ローラーや処理部材との間の滑り性が変化し、搬送不良や濃度ムラが発生してしまうという問題点があった。また、熱現像感光材料の濃度が経時により変動してしまうという問題点もあった。これらの現象は、レーザ光により画像露光した後、熱現像により画像形成する熱現像感光材料で顕著に発生することが判った。

また、近年レーザイメージャーのコンパクト化や処理の迅速化が要望されている。そのためには熱現像感光材料の特性向上が必須となる。

迅速処理を行っても十分な濃度を得るためには、特開平 11-295844 号公報、同 11-352627 号公報に示されるように、ハロゲン化銀として平均粒子サイズの小さいものを用いて発色点数を増やすことによりカバリングパワーを上げたり、また、2 級、3 級アルキル基を有する高活性の還元剤を用いたり、ヒドラジン化合物やビニル化合物等の現像促進剤を用いることが有効である。

しかしながら、これらの技術を用いると、熱現像処理後の経時での濃度変化（

プリントアウト特性)が大きくなったり、従来の湿式のX線フィルムと比べて銀色調が大きく異なってしまう(黄色味を帯びる)という問題が発生した。更に、ハロゲン化銀として平均粒子サイズの小さいものを用いた場合には、濃度2.0以上の高濃度部で色調が赤みを帯びてしまうという新たな問題も発生した。

プリントアウト特性の向上技術として特開2001-133925号公報に記載の技術があり、また、銀色調の調整技術には、例えば、特許文献1、特許文献2に記載の技術が知られているが、上記の問題を全て解決するためには十分とはいえなかった。

### 【0003】

#### 【特許文献1】

特開2002-328444号公報

#### 【特許文献2】

特開平11-288057号公報

### 【0004】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の問題点を解決するためになされたものであり、本発明の目的は、高濃度で、光照射画像保存性、銀色調に優れた熱現像感光材料及び画像形成方法を提供することにある。更に、高温保存時の画像保存性に優れ、あるいはフィルムの搬送性、環境適性に優れた熱現像感光材料及び画像形成方法を提供することにある。

### 【0005】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、高活性な還元剤を使用することに伴って色調が過度に黄色味を帯びたり、微粒子のハロゲン化銀を用いることにより、特に、濃度が2.0以上の高濃度部で画像が過度に赤みをおびることを防止し、望ましい色調が得られる手段について検討を重ねた結果、一般式(CP)で表されるカップラーおよびカップラーと反応して発色像を形成する現像主薬を用いることで上記課題が解決できることを見出した。また、前記カップラーと一般式(YA)で表される化合物を併用することや、一般式(1)で表される高活性な現像剤と一般式(2)で表される比



較的低活性な現像剤を併用し、さらに、両者の比率を適宜調整することで色調の微調整が可能なことを見出し、本発明に到達した。

# 【0 0 0 6】

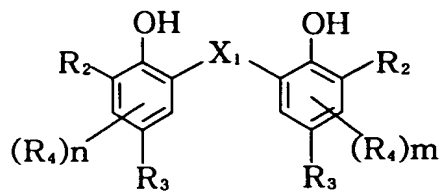
本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

(1) 支持体上に、有機銀塩、ハロゲン化銀、バインダー、還元剤、カップラー、カップラーと反応して発色像を形成する現像主薬を含む熱現像感光材料において、前記還元剤が下記一般式(1)で表される化合物を含み、かつ前記カップラーが下記一般式(CP)で表される化合物であり、カップラーと現像主薬により形成される色素像の極大吸収波長における最大濃度の総和が0.01以上0.50以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

# 【0 0 0 7】

## 【化5】

### 一般式(1)

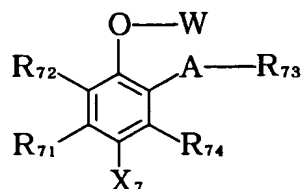


[式中、 $X_1$ はカルコゲン原子または $-CHR_1-$ ( $R_1$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。)を表し、 $R_2$ はアルキル基を表す。2つの $R_2$ は同一でも異なってもよいが、少なくとも一方は2級または3級のアルキル基である。 $R_3$ は水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。 $R_4$ はベンゼン環上に置換可能な基を表し、 $m$ 及び $n$ は各々0~2の整数を表す。]

# 【0 0 0 8】

## 【化6】

一般式 (CP)



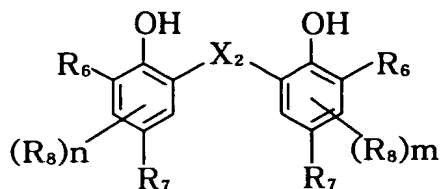
〔式中、 $R_{71}$  は水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の、アルキル基、アルコキシ基、 $-\text{NHCO}-\text{R}$  基 ( $\text{R}$  はアルキル基、アリール基または複素環基を表す。) を表す。 $\text{A}$  は  $-\text{NHCO}-$  基、 $-\text{CONH}-$  基または  $-\text{NHCONH}-$  基を表し、 $R_{73}$  は置換または無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表す。また、 $-\text{A}-\text{R}_{73}$  は水素原子であってもよい。 $\text{W}$  は水素原子または  $-\text{CONH}-\text{R}_{75}$  基、 $-\text{CO}-\text{R}_{75}$  基または  $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{75}$  基 ( $\text{R}_{75}$  は置換または無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表す。) を表し、 $R_{72}$ 、 $R_{74}$  は水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の、アルキル基、アルコキシ基、カルバモイル基またはニトリル基を表す。 $\text{X}_7$  は水素原子、または現像主薬との酸化カップリング反応で離脱しうる基を表す。〕

(2) 還元剤がさらに下記一般式 (2) で表される化合物を含むことを特徴とする上記 (1) に記載の熱現像感光材料。

【0009】

## 【化7】

一般式 (2)



〔式中、 $\text{X}_2$  はカルコゲン原子または  $-\text{CHR}_5-$  ( $\text{R}_5$  は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。) を表し、 $\text{R}_6$  はアルキル基を表す。2つの  $\text{R}_6$  は同一でも異なってもよいが、2級または3級のアルキル基であることはない。 $\text{R}_7$  は水素原子またはベンゼン環に置換可

能な基を表す。R<sub>8</sub>はベンゼン環上に置換可能な基を表し、m及びnは各々0～2の整数を表す。]

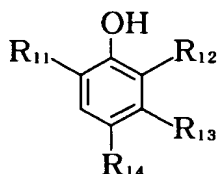
(3) 一般式(1)で表される化合物と一般式(2)で表される化合物の質量比が5:95～45:55であることを特徴とする上記(1)～(2)のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

(4) 画像形成層を有する面側に下記一般式(YA)で表される化合物を含有する上記(1)～(3)のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

【0010】

【化8】

一般式(YA)



[式中、R<sub>11</sub>は置換または無置換のアルキル基を表し、R<sub>12</sub>は水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基またはアシルアミノ基を表すが、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>は2-ヒドロキシフェニルメチル基であることはない。R<sub>13</sub>は水素原子または置換もしくは無置換のアルキル基を表し、R<sub>14</sub>はベンゼン環に置換可能な置換基を表す。]

(5) 現像温度123℃、現像時間13.5秒で熱現像して得られる画像が、拡散濃度(Y軸)と常用対数露光量(X軸)の単位長の等しい直交座標上に示される特性曲線において、拡散光での光学濃度で0.25～2.5の範囲における平均階調が2.0～4.0であることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

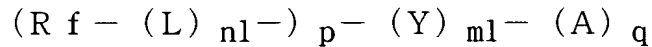
(6) 画像形成層を有する面側に、ビニル化合物、ヒドラジン誘導体、シラン化合物及び4級オニウム塩から選ばれる少なくとも1種の省銀化剤を含有することを特徴とする上記(1)～(7)のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

(7) バインダーのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が70～150℃であることを特徴とする上記(1)～(6)のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

## 【0011】

(8) 下記一般式 (S F) で表される化合物を含有することを特徴とする上記 (1) ~ (7) のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料。

一般式 (S F)



[式中、Rf は弗素原子を有する置換基を表し、L は弗素原子を有しない 2 価の連結基を表し、Y は弗素原子を有しない (p + q) 価の連結基を表し、A はアニオン基またはアニオン塩基を表す。m<sub>1</sub>、n<sub>1</sub> は各々 0 または 1 の整数を表し、p 及び q は各々 1 ~ 3 の整数を表す。ただし、q が 1 の時、n<sub>1</sub> と m<sub>1</sub> は同時に 0 とはならない。]

(9) ハロゲン化銀が、平均粒子サイズ 10 ~ 50 nm のハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とする上記 (1) ~ (8) のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料。

(10) ハロゲン化銀が、更に平均粒子サイズ 55 ~ 100 nm のハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とする上記 (1) ~ (9) のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料。

(11) ハロゲン化銀が、カルコゲン化合物により化学増感されたハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とする上記 (1) ~ (10) のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料。

(12) 画像形成層に含有される銀量が 0.3 ~ 1.5 g/m<sup>2</sup> であることを特徴とする上記 (1) ~ (11) のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料。

(13) 支持体を挟んで、画像形成層側の最表面の十点平均粗さ (Rz (E))、支持体を挟んで、画像形成層と反対側の最表面の十点平均粗さ (Rz (B)) とするとき Rz (E) / Rz (B) の値が 0.1 以上 0.7 以下であることを特徴とする上記 (1) ~ (12) のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料。

(14) 支持体をはさんで、画像形成層側の層に含まれるマツト剤の平均粒子サイズが最大のものの平均粒子サイズを L<sub>e</sub> (μm)、支持体をはさんで、画像形成層と反対側の層に含まれるマツト剤の平均粒子サイズが最大のものの平均粒子サイズを L<sub>b</sub> (μm) とするとき、L<sub>b</sub> / L<sub>e</sub> が 2.0 以上 10 以下であること

を特徴とする上記(1)～(13)のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

(15) 上記(1)～(14)のいずれか1項に記載の熱現像感光材料を、熱現像処理装置を使用して熱現像部の搬送速度を $10\sim 200\text{ mm/sec}$ 、感光材料供給部から画像露光部の間の搬送速度を $10\sim 200\text{ mm/sec}$ 、画像露光部での搬送速度を $10\sim 200\text{ mm/sec}$ で熱現像することを特徴とする画像形成方法。

#### 【0012】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明においては、上記(1)～(6)項に記載の構成とすることで、高濃度で、光照射画像保存性に優れることに加えて、銀色調を改善した熱現像感光材料を得ることができる。

また、上記(7)項の構成とすることで、更に高温保存時の画像保存性を向上することができる。

更に、上記(8)項の構成とすることで、フィルムの搬送性、環境適性の向上(生体内での蓄積性減少)を図ることができる。

上記(9)項において、ハロゲン化銀の平均粒子サイズは $10\sim 50\text{ nm}$ とされるが、より好ましくは $10\sim 35\text{ nm}$ である。ハロゲン化銀の平均粒子サイズが $10\text{ nm}$ より小さいと画像濃度が低下したり、光照射画像保存性が劣化したりすることがある。また、 $50\text{ nm}$ を超えると画像濃度が低下してしまうことがある。

ここでいう平均粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体、八面体のいわゆる正常晶である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さ、また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には、主表面の投影面積と同面積の円像の直径で表される粒径から求めたものをいう。その他、正常晶でない場合、例えば、球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同体積の球の直径を粒子サイズとして算出する。測定は電子顕微鏡を用いて行い、300個の粒子サイズの測定値を平均することで平均粒子サイズを求めた。

上記(10)項において、平均粒子サイズが $55\sim 100\text{ nm}$ であるハロゲン化銀粒子と平均粒子サイズが $10\sim 50\text{ nm}$ であるハロゲン化銀粒子とが併用さ

れるが、このようにハロゲン化銀粒子を併用することで、画像濃度を向上させたり、経時での画像濃度低下を改善（小さく）することができる。平均粒子サイズが10～50 nmであるハロゲン化銀粒子と平均粒子サイズが55～100 nmであるハロゲン化銀粒子との割合（質量比）は、95：5～50：50が好ましく、より好ましくは90：10～60：40である。

### 【0013】

次に、本発明の構成要素について順次説明する。

#### （有機銀塩）

銀画像形成のための銀イオン供給源としての有機銀塩としては、有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特に、この中でも、長鎖（炭素原子数10～30、好ましくは15～25）脂肪族カルボン酸の銀塩、及び含窒素複素環化合物の銀塩が好ましい。配位子が銀イオンに対する総安定度常数として4.0～10.0の値を持つようナリサーチ・ディスクロージャ（以下、単にRDともいう。）17029号及び29963号に記載された有機または無機の錯体も好ましい。これら好適な銀塩の例としては、以下のものが挙げられる。

有機酸の銀塩、例えば、没食子酸、蔞酸、ベヘン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の銀塩；銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩、例えば、1-（3-カルボキシプロピル）チオ尿素、1-（3-カルボキシプロピル）-3, 3-ジメチルチオ尿素等の銀塩；アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀塩または錯体、例えば、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等）とヒドロキシ置換酸類（例えば、サリチル酸、安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸）の反応生成物の銀塩または錯体；チオン類の銀塩または錯体、例えば、3-（2-カルボキシエチル）-4-ヒドロキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン、及び3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン等の銀塩または錯体；イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1, 2, 4-チアゾール及び1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1, 2, 4-トリアゾール及びベンズトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体または塩；サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩；銀メルカプチド類等。

これらの中で特に好ましい銀塩としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀及びステアリン酸銀等の長鎖の（炭素原子数 10～30、好ましくは 15～25）脂肪族カルボン酸の銀塩が挙げられる。

#### 【0014】

また、本発明においては、有機銀塩が 2 種以上混合されていることが現像性を上げ高濃度、高コントラストの銀画像を形成する上で好ましく、2 種以上混合された有機銀塩は、例えば、2 種以上の有機酸混合物に銀イオン溶液を混合して調製することが好ましい。

有機銀塩は水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平 9 - 1 2 7 6 4 3 号公報に記載されるようなコントロールドダブルジェット法等が好ましく用いられる。例えば、有機酸にアルカリ金属塩（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）を加えて有機酸アルカリ金属塩ソープ（ベヘン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウム等）を作製した後に、コントロールドダブルジェット法により、前記ソープと硝酸銀等を混合して有機銀塩の結晶を作製する。その際にハロゲン化銀粒子を混在させてもよい。

上記の有機銀塩は種々の形状のものを使用できるが、平板状の粒子が好ましい。特に好ましくは、アスペクト比 3 以上の平板状有機銀塩粒子であり、最大面積を有する 2 枚のほぼ平行に相対する面（主平面）の形状異方性を小さくして感光層中での充填率を上げるため、主平面方向から計測される該平板状有機銀塩粒子の針状比率の平均値が 1.1 以上 10.0 未満である粒子が好ましい。更に好ましい針状比率は 1.1 以上 5.0 未満である。

ここで、アスペクト比 3 以上の平板状有機銀塩粒子であるとは、アスペクト比 3 以上の平板状有機銀塩粒子が全有機銀塩粒子の個数の 50% 以上を占めることをいう。更に、本発明における有機銀塩は、アスペクト比 3 以上の平板状有機銀塩粒子が全有機銀塩粒子の個数の 60% 以上を占めることが好ましく、更に好ましくは、70% 以上（個数）を占めることであり、特に好ましくは 80% 以上（個数）を占めることである。

アスペクト比とは、下記式で表される粒径と厚さの比、所謂アスペクト比（A

R と略す) をいう。

$$AR = \text{粒径} (\mu\text{m}) / \text{厚さ} (\mu\text{m})$$

平板状有機銀塩粒子のアスペクト比は、好ましくは、3 ～ 20 であり、更に好ましくは 3 ～ 10 である。アスペクト比が低すぎると、有機銀塩粒子が最密され易くなり、また、アスペクト比が余りに高い場合には、有機銀塩粒子同士が重なり易く、また、くっついた状態で分散され易くなるので、光散乱等が起き易くなり、その結果として感光材料の透明感の低下をもたらす。

#### 【0015】

有機銀塩粒子の粒径、平均厚さ、針状比率の平均値については、特開 2 0 0 2 - 2 8 7 2 9 9 号公報の段落番号「0031」～「0047」に記載された方法により求めることができる。

前記の形状を有する有機銀塩粒子を得る方法は特に限定されないが、有機酸アルカリ金属塩ソーブ形成時の混合状態または前記ソーブに硝酸銀を添加する際の混合状態等を良好に保つことや、ソーブと反応する硝酸銀の割合を最適にすること等が有効である。

本発明に用いる平板状有機銀塩粒子は、必要に応じバインダーや界面活性剤等と共に予備分散した後、メディア分散機または高圧ホモジナイザ等で分散粉碎することが好ましい。上記予備分散にはアンカー型、プロペラ型等の一般的攪拌機や高速回転遠心放射型攪拌機（ディゾルバ）、高速回転剪断型攪拌機（ホモミキサ）を使用することができる。

また、上記メディア分散機としては、ボールミル、遊星ボールミル、振動ボールミル等の転動ミルや、媒体攪拌ミルであるビーズミル、アトライター、その他バスケットミル等を用いることが可能であり、また、高圧ホモジナイザとしては、壁、プラグ等に衝突するタイプ、液を複数に分けてから高速で液同士を衝突させるタイプ、細いオリフィスを通過させるタイプ等様々なタイプを用いることができる。

メディア分散時に用いるセラミックスビーズのセラミックスとしては、例えば、前出の特開 2 0 0 2 - 2 8 7 2 9 9 号公報の段落番号「0051」に記載のものが好ましい。分散時におけるビーズや分散機との摩擦による不純物生成が少な



い等の理由から、イットリウム安定化ジルコニア、ジルコニア強化アルミナ（これらジルコニアを含有するセラミックスを、以下、ジルコニアと略することがある。）が特に好ましく用いられる。

平板状有機銀塩粒子を分散する際に用いられる装置類において、有機銀塩粒子が接触する部材の材質としてはジルコニア、アルミナ、窒化珪素、窒化硼素等のセラミックス類またはダイヤモンドを用いることが好ましく、中でも、ジルコニアを用いることが好ましい。

#### 【0016】

上記分散を行う際、バインダー濃度は有機銀塩質量の0.1～10%だとことが好ましく、予備分散から本分散を通して液温が45℃を上回らないことが好ましい。また、本分散の好ましい運転条件としては、例えば、高圧ホモジナイザを分散手段として用いる場合には、29.42～98.06 MPa、運転回数は2回以上が好ましい条件として挙げられる。また、メディア分散機を分散手段として用いる場合には、周速が6～13 m/秒であることが好ましい条件として挙げられる。

また、本発明の熱現像感光材料における好ましい態様は、当該材料の支持体面と垂直な断面を電子顕微鏡観察したとき、 $0.025 \mu\text{m}^2$ 未満の投影面積を示す有機銀塩粒子の割合が有機銀塩粒子の全投影面積の70%以上を示し、かつ、 $0.2 \mu\text{m}^2$ 以上の投影面積を示す粒子の割合が有機銀塩粒子の全投影面積の10%以下である特徴を有する有機銀塩、更には、感光性ハロゲン化銀を含有する感光性乳剤を塗布してなるものである。このような場合、感光性乳剤中において有機銀塩粒子の凝集が少なく、かつ均一に分布した状態を得ることができる。

このような特徴を有する感光性乳剤を作製する条件は特に限定されないが、有機酸アルカリ金属塩ソープ形成時の混合状態または前記ソープに硝酸銀を添加する際の混合状態等を良好に保つことや、ソープと反応する硝酸銀の割合を最適にすること、分散粉碎にはメディア分散機または高圧ホモジナイザ等で分散すること、その際バインダーの使用量（濃度）としては有機銀塩質量の0.1～10%とすること、乾燥から本分散終了までの温度が45℃を上回らないこと等に加えて、調液時にはディゾルバを使用し、周速2.0 m/秒以上で攪拌すること等が

好ましい条件として挙げられる。

上記のような特定の投影面積値を有する有機銀塩粒子の投影面積や全投影面積に占める割合等は、TEM（透過型電子顕微鏡）を用い、有機銀塩粒子に相当する箇所を抽出することにより行うことができる。具体的には、特開 2 0 0 2 - 2 8 7 2 9 9 号公報の段落番号「0 0 5 7」～「0 0 5 9」に記載された方法により求めることができる。

#### 【0 0 1 7】

本発明に用いる有機銀塩粒子は単分散粒子であることが好ましく、好ましい単分散度としては 1 ～ 3 0 % であり、この範囲の単分散粒子にすることにより、濃度の高い画像が得られる。ここでいう単分散度とは、下記式で定義される。

$$\text{単分散度} = \{ (\text{粒径分布の標準偏差}) / (\text{粒径の平均値}) \} \times 1 0 0$$

上記の有機銀塩の平均粒径（円相当径）は 0. 0 1 ～ 0. 3  $\mu\text{m}$  が好ましく、更に好ましくは 0. 0 2 ～ 0. 2  $\mu\text{m}$  である。尚、平均粒径（円相当径）とは、電子顕微鏡で観察される個々の粒子像と等しい面積を有する円の直径を粒径として求めることができる。

感光材料の失透を防ぐためには、ハロゲン化銀及び有機銀塩の総量は、銀量に換算して 1  $\text{m}^2$  当たり 0. 3 ～ 1. 5 g であることが好ましい。この範囲にすることで、医用画像として用いる場合は好ましい画像が得られる。1  $\text{m}^2$  当たり 0. 3 g 未満では画像濃度が低下してしまうことがある。また、1  $\text{m}^2$  当たり 1. 5 g を超えるとカブリが増加したり、PS 版への焼付けのときに感度低下を起こしてしまうことがある。

#### 【0 0 1 8】

（ハロゲン化銀）

本発明に用いるハロゲン化銀（以下、感光性ハロゲン化銀粒子またはハロゲン化銀粒子ともいう。）について説明する。尚、本発明においてハロゲン化銀とは、ハロゲン化銀結晶の固有の性質として本来的に光吸収し、または、人為的に物理化学的な方法により可視光ないし赤外光を吸収するなどして、紫外光領域から赤外光領域の光波長範囲内のいずれかの領域の光を吸収したときに、当該ハロゲン化銀結晶内及び／または結晶表面において物理化学的变化が起こり得るように

処理製造されたハロゲン化銀結晶粒子をいう。

ハロゲン化銀粒子自体は公知の方法を用いてハロゲン化銀粒子乳剤（ハロゲン化銀乳剤ともいう。）として調製することができる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれで調整してもよい。また、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる方法としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せ等のいずれを用いてもよいが、形成条件をコントロールしつつハロゲン化銀粒子を調製する所謂コントロールダブルジェット法が好ましい。

ハロゲン化銀のハロゲン組成は特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。

粒子形成は、通常、ハロゲン化銀種粒子（核）生成と粒子成長の2段階に分けられ、一度にこれらを連続的に行う方法でもよく、また、核（種粒子）形成と粒子成長を分離して行う方法でもよい。粒子形成条件である  $pAg$ 、 $pH$  等をコントロールして粒子形成を行うコントロールダブルジェット法が粒子形状やサイズのコントロールができるので好ましい。例えば、核生成と粒子成長を分離して行う方法を行う場合には、先ず、銀塩水溶液とハライド水溶液をゼラチン水溶液中で均一、急速に混合させて核（種粒子）を生成（核生成工程）した後、コントロールされた  $pAg$ 、 $pH$  等のもとで銀塩水溶液とハライド水溶液を供給しつつ粒子成長させる粒子成長工程によりハロゲン化銀粒子を調製する。粒子形成後、脱塩工程により不要な塩類等を除くことで所望のハロゲン化銀乳剤を得ることができる。脱塩工程にはヌードル法、フロキュレーション法、限外濾過法、電気透析法等公知の脱塩法を用いることができる。

#### 【0019】

ハロゲン化銀粒子の粒子サイズは単分散であることが好ましい。ここでいう単分散とは、下記式で求められる粒子サイズの変動係数が30%以下であることをいう。粒子サイズの変動係数は好ましくは20%以下であり、更に好ましくは15%以下である。

粒子サイズの変動係数% = (粒径分布の標準偏差 / 粒径の平均値) × 100

ハロゲン化銀粒子の形状は、立方体、八面体、14面体粒子、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等であることができるが、これらの中で、

立方体、八面体、14面体、平板状ハロゲン化銀粒子が特に好ましい。

平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合、その平均アスペクト比は、好ましくは1.5～100、より好ましくは2～50である。これらについては、米国特許5,264,337号明細書、同5,314,798号明細書、同5,320,958号明細書等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。更に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。

用いるハロゲン化銀粒子外表面の晶癖については特に制限はないが、ハロゲン化銀粒子表面への吸着に晶癖（面）選択性を有する増感色素を使用する場合には、その選択性に適応する晶癖を相対的に高い割合で有するハロゲン化銀粒子を使用することが好ましい。例えば、ミラー指数（100）の結晶面に選択的に吸着する増感色素を使用する場合には、ハロゲン化銀粒子外表面において（100）面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が50%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましく、80%以上であることが特に好ましい。尚、ミラー指数（100）面の比率は増感色素の吸着における（111）面と（100）面との吸着依存性を利用したT. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165（1985年）により求めることができる。

#### 【0020】

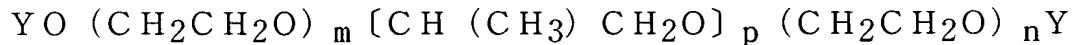
本発明に用いるハロゲン化銀粒子は、該粒子形成時に平均分子量5万以下の低分子量ゼラチンを用いて調製することが好ましいが、これらの低分子量ゼラチンはハロゲン化銀粒子の核形成時に用いることが特に好ましい。低分子量ゼラチンは平均分子量5万以下のものが好ましく用いられるが、より好ましくは2,000～40,000であり、特に好ましくは5,000～25,000である。ゼラチンの平均分子量は、ゲル濾過クロマトグラフィーで測定することができる。低分子量ゼラチンは、通常用いられる平均分子量10万程度のゼラチン水溶液にゼラチン分解酵素を加えて酵素分解したり、酸またはアルカリを加えて加熱し加水分解したり、大気圧下または加圧下での加熱により熱分解したり、超音波照射して分解したり、それらの方法を併用したりして得ることができる。

核形成時の分散媒の濃度は5質量%以下が好ましく、0.05～3.0質量%

の低濃度で行うのがより好ましい。

#### 【0 0 2 1】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、該粒子形成時に下記一般式で表される化合物を用いることが好ましい。



式中、Yは水素原子、 $-S O_3 M$ または $-C O - B - C O O M$  (Mは水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基または炭素原子数5以下のアルキル基にて置換されたアンモニウム基を表し、Bは有機2塩基性酸を形成する鎖状または環状の基を表す。)を表す。m及びnは各々0～50を表し、pは1～100を表す。

上記一般式で表されるポリエチレンオキシド化合物は、ハロゲン化銀写真感光材料を製造するに際し、ゼラチン水溶液を製造する工程、ゼラチン溶液に水溶性ハロゲン化物及び水溶性銀塩を添加する工程、乳剤を支持体上に塗布する工程等、乳剤原料を攪拌したり、移動したりする場合の著しい発泡に対する消泡剤として好ましく用いられて来たものであり、消泡剤として用いる技術は、例えば、特開昭44-9497号公報に記載されている。このポリエチレンオキシド化合物は核形成時の消泡剤としても機能する。

上記一般式で表される化合物は、銀に対して1質量%以下で用いるのが好ましく、より好ましくは0.01～0.1質量%で用いる。

核形成時の条件については、特開2002-287299号公報の段落番号「0079」～「0082」に記載された方法を参考にすることができる。

ハロゲン化銀粒子は如何なる方法で画像形成層に添加されてもよく、このとき、ハロゲン化銀粒子は還元可能な銀源（有機銀塩）に近接するように配置するのが好ましい。

#### 【0 0 2 2】

ハロゲン化銀粒子は、予め調製しておき、これを有機銀塩粒子を調製するための溶液に添加するのが、ハロゲン化銀調製工程と有機銀塩粒子調製工程を分離して扱えるので製造コントロール上も好ましいが、英国特許1,447,454号明細書に記載されるように、有機銀塩粒子を調製する際にハライドイオン等のハ

ロゲン成分を有機銀塩形成成分と共存させ、これに銀イオンを注入することで有機銀塩粒子の生成とほぼ同時に生成させることもできる。

また、有機銀塩にハロゲン含有化合物を作用させ、有機銀塩のコンバージョンによりハロゲン化銀粒子を調製することもできる。即ち、予め調製された有機銀塩の溶液もしくは分散液、または有機銀塩を含むシート材料にハロゲン化銀形成成分を作用させて、有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換することもできる。

このハロゲン含有化合物としては、無機ハロゲン化合物、オニウムハライド類、ハロゲン化炭化水素類、N-ハロゲン化合物、その他の含ハロゲン化合物があり、その具体例については、特開 2002-287299 号公報の段落番号「0086」に記載されている。

このように、ハロゲン化銀を有機酸銀塩とハロゲンイオンとの反応により有機酸銀塩中の銀の一部または全部をハロゲン化銀に変換することによって調製することもできる。また、別途調製したハロゲン化銀にこれらの有機銀塩の一部をコンバージョンすることで製造したハロゲン化銀粒子を併用してもよい。

これらのハロゲン化銀粒子は、別途調製したハロゲン化銀粒子、有機銀塩のコンバージョンによるハロゲン化銀粒子とも、有機銀塩 1 モルに対し 0.001～0.7 モル使用するのが好ましく、0.03～0.5 モル使用するのがより好ましい。

### 【0023】

ハロゲン化銀は、元素周期律表の 6～11 族に属する遷移金属のイオンを含有することが好ましい。上記の金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt 及び Au が好ましい。これらは 1 種類でも同種あるいは異種の金属を 2 種以上併用してもよい。これらの金属イオンは金属塩をそのままハロゲン化銀に導入してもよいが、金属錯体または錯体イオンの形でハロゲン化銀に導入できる。含有率は、銀 1 モルに対し  $1 \times 10^{-9}$ ～ $1 \times 10^{-2}$ モルの範囲が好ましく、 $1 \times 10^{-8}$ ～ $1 \times 10^{-4}$ モルの範囲がより好ましい。本発明においては、遷移金属錯体または錯体イオンは下記一般式で表されるものが好ましい。

一般式  $[ML_6]_m$ 

式中、Mは元素周期表の6～11族の元素から選ばれる遷移金属、Lは配位子を表し、mは0、－、2－、3－または4－を表す。Lで表される配位子の具体例としては、ハロゲンイオン（弗素イオン、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン）、シアナイド、シアナート、チオシアナート、セレノシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくは、アコ、ニトロシル及びチオニトロシル等である。アコ配位子が存在する場合には、配位子の一つまたは二つを占めることが好ましい。それぞれのLは同一でもよく、また異なってもよい。

これらの金属のイオンまたは錯体イオンを提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加してもよいが、核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、核形成、成長の段階で添加するのがより好ましく、特に好ましくは、核形成の段階で添加することである。添加に際しては、数回に亘って分割して添加してもよい。また、ハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭63-29603号公報、特開平2-306236号公報、同3-167545号公報、同4-76534号公報、同6-110146号公報、同5-273683号公報等に記載されるように粒子内に分布を持たせて含有させることもできる。

## 【0024】

これらの金属化合物は、水あるいは適当な有機溶媒（アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）に溶解して添加することができる。

金属イオンをハロゲン化銀に導入するには、例えば、金属化合物の水溶液もしくは金属化合物と塩化ナトリウム、塩化カリウムとを一緒に溶解した水溶液を粒子形成中の水溶性銀塩溶液または水溶性ハライド溶液中に添加し導入する方法、銀塩水溶液とハライド水溶液を同時に添加し混合されるとき、第3の水溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子に導入する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入し導入する方法、あるいは、ハ

ロゲン化銀調製時に予め金属のイオンまたは錯体イオンをドーピングしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させ導入する方法等がある。特に、金属化合物の水溶液もしくは金属化合物と塩化ナトリウム、塩化カリウムとを一緒に溶解した水溶液をハライド水溶液に添加し導入する方法が好ましい。

粒子表面に添加するときには、粒子形成直後または物理熟成時途中もしくは終了時または化学熟成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

別途調製した感光性ハロゲン化銀粒子は、ヌードル法、フロキュレーション法、限外濾過法、電気透析法等の公知の脱塩法により脱塩することができるが、脱塩しないで用いることもできる。

#### 【0025】

ハロゲン化銀粒子には化学増感を施すことができる。例えば、特開 2001-249428 号公報、同 2001-249426 号公報に開示されている方法等により、硫黄等のカルコゲン原子を有する化合物や金イオン等の貴金属イオンを放出する貴金属化合物を用いて化学増感中心（化学増感核）を形成付与できる。本発明においては、上記のカルコゲン原子を有する化合物による化学増感と貴金属化合物を用いる化学増感を併用することが特に好ましい。

本発明においては、以下に示すカルコゲン原子を含有する有機化合物により化学増感されているのが好ましい。これら有機増感剤として有用なカルコゲン原子を含有する化合物はハロゲン化銀へ吸着可能な基と不安定カルコゲン原子部位を有する化合物であることが好ましい。

これらの有機増感剤としては、特開昭 60-150046 号公報、特開平 4-109240 号公報、同 11-218874 号公報等を開示されている種々の構造を有する有機増感剤を用いることができるが、それらのうちカルコゲン原子が炭素原子またはリン原子と二重結合で結ばれている構造を有する化合物の少なくとも 1 種であることが好ましい。特に好ましいのは特開 2002-250984 号公報に開示されている一般式（1-1）、一般式（1-2）の化合物である。

有機増感剤としてのカルコゲン原子を含有する化合物の使用量は、使用するカルコゲン化合物、ハロゲン化銀粒子、化学増感を施す際の反応環境等により変わ



るが、ハロゲン化銀 1 モル当たり、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$  モルが好ましく、より好ましくは  $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$  モルである。化学増感環境としては特に制限はないが、感光性ハロゲン化銀粒子上のカルコゲン化銀または銀核を消滅、あるいはそれらの大きさを減少させ得る化合物の存在下において、また、特に銀核を酸化し得る酸化剤の共存下においてカルコゲン原子を含有する有機増感剤を用いてカルコゲン増感を施すことが好ましく、該増感条件として、 $pAg$  としては 6 ~ 11 が好ましく（より好ましくは 7 ~ 10）、 $pH$  は 4 ~ 10 が好ましく（より好ましくは 5 ~ 8）、また、温度としては 30℃ 以下で増感を施すことが好ましい。

#### 【0026】

従って、本発明の熱現像感光材料においては、前記感光性ハロゲン化銀が、該粒子上の銀核を酸化し得る酸化剤の共存下においてカルコゲン原子を含有する有機増感剤を用いて温度 30℃ 以下において化学増感を施され、かつ、有機銀塩と混合して分散され脱水及び乾燥された感光性ハロゲン化銀乳剤を用いることが好ましい。

また、これらの有機増感剤を用いた化学増感は、分光増感色素またはハロゲン化銀粒子に対して吸着性を有するヘテロ原子含有化合物の存在下で行われることが好ましい。ハロゲン化銀に吸着性を有する化合物の存在下化学増感を行うことで、化学増感中心核の分散化を防ぐことができ、高感度、低カブリを達成できる。

本発明において用いられる分光増感色素については後述するが、ハロゲン化銀に吸着性を有するヘテロ原子含有化合物とは、特開平 3-24537 号公報に記載される含窒素複素環化合物が好ましい例として挙げられる。

含窒素複素環化合物において、複素環としてはピラゾール環、ピリミジン環、1, 2, 4-トリアゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 3-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 2, 5-チアジアゾール環、1, 2, 3, 4-テトラゾール環、ピリダジン環、1, 2, 3-トリアジン環、これらの環が 2 ~ 3 個結合した環、例えば、トリアゾロトリアゾール環、ジアザインデン環、トリアザインデン環、ペンタア

ザインデン環等を挙げることができる。単環の複素環と芳香族環の縮合した複素環、例えば、フトラジン環、ベンズイミダゾール環、インダゾール環、ベンゾチアゾール環等も適用できる。これらの中で好ましいのはアザインデン環であり、かつ置換基としてヒドロキシル基を有するアザインデン化合物、例えば、ヒドロキシトリアザインデン、ヒドロキシテトラアザインデン、ヒドロキシペンタアザインデン化合物等が更に好ましい。

複素環にはヒドロキシル基以外の置換基を有してもよい。置換基としては、例えば、アルキル基、置換アルキル基、アルキルチオ基、アミノ基、ヒドロキシアミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、シアノ基等を有してもよい。

#### 【0027】

これら含窒素複素環化合物の添加量は、ハロゲン化銀粒子の大きさや組成その他の条件等に応じて広い範囲に亘って変化するが、大凡の量はハロゲン化銀 1 モル当たりの量で  $1 \times 10^{-6}$  ~ 1 モルの範囲であり、好ましくは  $1 \times 10^{-4}$  ~  $1 \times 10^{-1}$  モルの範囲である。

ハロゲン化銀粒子には、前述のように金イオン等の貴金属イオンを放出する化合物を利用して貴金属増感を施すことができる。例えば、金増感剤として、塩化金酸塩や有機金化合物が利用できる。

また、上記の増感法その他、還元増感法等も用いることができ、還元増感の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、2 酸化チオ尿素、塩化第 1 錫、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤の pH を 7 以上または pAg を 8.3 以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。

本発明に係る化学増感を施されるハロゲン化銀は、有機銀塩の存在下で形成されたものでも、有機銀塩の存在しない条件下で形成されたものでも、また、両者が混合されたものでもよい。

ハロゲン化銀粒子には、分光増感色素を吸着させ分光増感を施すことが好ましい。分光増感色素としてシアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、スチ

リル色素、ヘミシアニン色素、オキシノール色素、ヘミオキシノール色素等を用いることができる。例えば、特開昭63-159841号公報、同60-140335号公報、同63-231437号公報、同63-259651号公報、同63-304242号公報、同63-15245号公報、米国特許4,639,414号明細書、同4,740,455号明細書、同4,741,966号明細書、同4,751,175号明細書、同4,835,096号明細書等に記載された増感色素が使用できる。有用な増感色素は、例えば、RD17643号IV-A項(1978年12月,23頁)、同18431号X項(1978年8月,437頁)に記載または引用された文献に記載される。特に、各種レーザイメージャやスキャナ光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を用いるのが好ましい。例えば、特開平9-34078号公報、同9-54409号公報、同9-80679号公報に記載の化合物が好ましく用いられる。

#### 【0028】

有用なシアニン色素は、例えば、チアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核及びイミダゾール核等の塩基性核を有するシアニン色素である。有用なメロシアニン染料で好ましいものは、上記の塩基性核に加えて、チオヒダントイン核、ロードニン核、オキサゾリジンジオン核、チアゾリンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリノン核、マロノニトリル核及びピラゾロン核等の酸性核を含む。

本発明においては、特に赤外域に分光感度を有する増感色素を用いることが好ましい。好ましく用いられる赤外分光増感色素としては、例えば、米国特許4,536,473号明細書、同4,515,888号明細書、同4,959,294号明細書等の開示されている赤外分光増感色素が挙げられる。

本発明に用いられる赤外分光増感色素については、ベンズアゾール環のベンゼン環上にスルフィニル基が置換されていることを特徴とした長鎖のポリメチン色素が特に好ましい。この赤外増感色素は、例えば、エフ・エム・ハーマー著; The Chemistry of Heterocyclic Compounds 第18巻、The Cyanine Dyes and Related Compounds (A. Weissberger ed. Interscience

nce 社刊, New York, 1964 年) に記載の方法によって容易に合成することができる。

これらの赤外増感色素の添加時期はハロゲン化銀調製後のどの時点でもよく、例えば、溶剤に添加して、あるいは微粒子状に分散した、いわゆる固体分散状態でハロゲン化銀粒子あるいはハロゲン化銀粒子／有機銀塩粒子を含有する感光性乳剤に添加できる。また、前記のハロゲン化銀粒子に対し吸着性を有するヘテロ原子含有化合物と同様に、化学増感に先立ってハロゲン化銀粒子に添加し吸着させた後、化学増感を施すこともでき、これにより化学増感中心核の分散化を防ぐことができ高感度、低カブリを達成することができる。

上記の分光増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは、特に強色増感の目的でしばしば用いられる。

#### 【0029】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子または有機銀塩粒子を含有する乳剤は、増感色素と共に、それ自身分光増感作用を持たない色素、あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感効果を発現する物質を乳剤中に含ませ、これによりハロゲン化銀粒子が強色増感されていてもよい。

有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せ及び強色増感を示す物質は R D 1 7 6 4 3 号 (1978 年 12 月) 23 頁 IV の J 項、あるいは特公平 9 - 2 5 5 0 0 号公報、同 4 3 - 4 9 3 3 号公報、特開昭 5 9 - 1 9 0 3 2 号公報、同 5 9 - 1 9 2 2 4 2 号公報、特開平 5 - 3 4 1 4 3 2 号公報等に記載されるが、本発明においては、強色増感剤として下記の一般式で表される複素芳香族メルカプト化合物またはメルカプト誘導体化合物が好ましい。

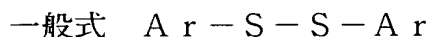
一般式  $Ar-SM$

式中、M は水素原子またはアルカリ金属原子であり、Ar は 1 個以上の窒素、硫黄、酸素、セレンウム、またはテルリウム原子を有する芳香族複素環または芳香族複素縮合環である。好ましい芳香族複素環または芳香族複素縮合環としては、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、トリ

アジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリン等が挙げられる。しかしながら、他の芳香族複素環も含まれる。

### 【0030】

尚、有機酸銀塩またはハロゲン化銀粒子乳剤の分散物中に含有させたときに実質的に上記のメルカプト化合物を生成するメルカプト誘導体化合物も本発明に含まれる。特に、下記の一般式で表されるメルカプト誘導体化合物が好ましい例として挙げられる。



式中の Ar は上記の一般式で表されたメルカプト化合物の場合と同義である。

上記の芳香族複素環または芳香族複素縮合環は、例えば、ハロゲン原子（塩素、臭素、沃素等）、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、アルキル基（1個以上の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有するもの）及びアルコキシ基（1個以上の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有するもの）から成る群から選ばれる置換基を有し得る。

本発明においては、上記の強色増感剤の他に、特開 2001-330918 号公報に開示される一般式（1）で表される化合物とヘテロ原子を含む大環状化合物を強色増感剤として使用できる。

強色増感剤は、有機銀塩及びハロゲン化銀粒子を含む乳剤層中に銀 1 モル当たり 0.001～1.0 モルの範囲で用いるのが好ましく、0.01～0.5 モルの範囲で用いるのが特に好ましい。

### 【0031】

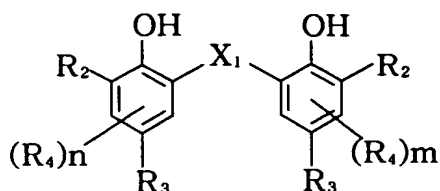
（還元剤）

本発明においては、還元剤（銀イオン還元剤）は一般式（1）で表される化合物を含んでいる。還元剤は一般式（1）で表される化合物単独であってもよく、また、他の異なる化学構造を有する還元剤と併せて用いることもできる。これらの高活性な還元剤を用いることで、高濃度で、光照射画像保存性に優れた熱現像感光材料を得ることができる。

### 【0032】

## 【化 9】

## 一般式 (1)



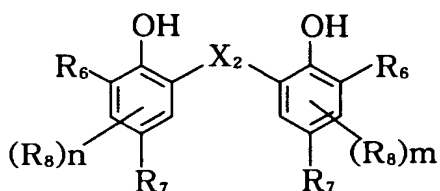
〔式中、X<sub>1</sub>はカルコゲン原子または—CHR<sub>1</sub>—（R<sub>1</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。）を表し、R<sub>2</sub>はアルキル基を表す。2つのR<sub>2</sub>は同一でも異なってもよいが、少なくとも一方は2級または3級のアルキル基である。R<sub>3</sub>は水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。R<sub>4</sub>はベンゼン環上に置換可能な基を表し、m及びnは各々0～2の整数を表す。〕

本発明においては、上記一般式（1）で表される化合物と共に、下記一般式（2）で表される化合物を併用することが望ましい色調を得るためには好ましい。

## 【0033】

## 【化 10】

## 一般式 (2)



〔式中、X<sub>2</sub>はカルコゲン原子または—CHR<sub>5</sub>—（R<sub>5</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。）を表し、R<sub>6</sub>はアルキル基を表す。2つのR<sub>6</sub>は同一でも異なってもよいが、2級または3級のアルキル基であることはない。R<sub>7</sub>は水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。R<sub>8</sub>はベンゼン環上に置換可能な基を表し、m及びnは各々0～2の整数を表す。〕

一般式（1）で表される化合物と一般式（2）で表される化合物の併用比率としては、〔一般式（1）で表される化合物の質量〕：〔一般式（2）で表される

化合物の質量] が 5 : 95 ~ 45 : 55 であることが好ましく、より好ましくは 10 : 90 ~ 40 : 60 である。

一般式 (1) 中、 $X_1$  で表されるカルコゲン原子としては、硫黄原子、セレン原子、テルル原子等が挙げられるが、好ましくは硫黄原子である。また、 $-CHR_1-$  における  $R_1$  で表されるハロゲン原子としては弗素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。アルキル基としては置換または無置換の炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基が好ましい。具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等が挙げられる。また、アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基、ヘキサジエニル基、エテニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基等が挙げられ、アリアル基としては、例えば、ベンゼン環基、ナフタレン環基等が挙げられ、複素環基としては、例えば、チオフェン基、フラン基、イミダゾール基、ピラゾール基、ピロール基等が挙げられる。

#### 【0034】

これらの基が有する置換基としては、具体的には、ハロゲン原子 (例えば、弗素原子、塩素原子、臭素原子等)、アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、i-ペンチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基等)、シクロアルキル基 (例えば、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等)、アルケニル基 (例えば、エテニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基等)、シクロアルケニル基 (例えば、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基等)、アルキニル基 (例えば、エチニル基、1-プロピニル基等)、アルコキシ基 (例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等)、アルキルカルボニルオキシ基 (例えば、アセチルオキシ基等)、アルキルチオ基 (例えば、メチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等)、カルボキシ基、アルキルカルボニルアミノ基 (例えば、アセチルアミノ基等)、ウレイド基 (例えば、メチルアミノカルボニルアミノ基等)、アルキルスルホニルアミノ基 (例えば、メタンスルホニルアミノ基等)、アルキルスルホニル基 (例えば、メ

タンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基等)、カルバモイル基(例えば、カルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、N-モルホリノカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、スルファモイル基、N, N-ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルファモイル基等)、トリフルオロメチル基、ヒドロキシル基、ニトロ基、シアノ基、アルキルスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基等)、アミノ基、アルキルアミノ基(例えば、N, N-ジメチルアミノ基、N, N-ジエチルアミノ基等)、スルホ基、ホスホノ基、サルファイト基、スルフィノ基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基(例えば、メタンスルホニルアミノカルボニル基、エタンスルホニルアミノカルボニル基等)、アルキルカルボニルアミノスルホニル基(例えば、アセトアミドスルホニル基、メトキシアセトアミドスルホニル基等)、アルキルアミノカルボニル基(例えば、アセトアミドカルボニル基、メトキシアセトアミドカルボニル基等)、アルキルスルフィニルアミノカルボニル基(例えば、メタンスルフィニルアミノカルボニル基、エタンスルフィニルアミノカルボニル基等)等が挙げられる。また、置換基が二つ以上ある場合は、それらは同じでも異なってもよい。置換基として特に好ましいのはアルキル基である。

### 【0035】

R<sub>2</sub>で表されるアルキル基は、置換または無置換の炭素原子数1~20のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、t-ペンチル基、t-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基等が挙げられる。2つのR<sub>2</sub>は同一でも異なってもよいが、少なくとも一方は2級または3級のアルキル基であることが好ましい。

これらアルキル基が有する置換基は特に限定されないが、例えば、アリール基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等が挙げられる。

また、(R<sub>4</sub>)<sub>n</sub>、(R<sub>4</sub>)<sub>m</sub>は飽和環を形成するものであってもよい。

R<sub>2</sub>は、好ましくはいずれも2級または3級のアルキル基であり、炭素原子数



は2～20が好ましい。より好ましくはR<sub>2</sub>は3級アルキル基であり、更に好ましくはt-ブチル基、t-ペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基であり、最も好ましくはt-ブチル基である。

R<sub>3</sub>で表されるベンゼン環に置換可能な基としては、例えば、弗素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、スルホニル基、アルキルスルホニル基、スルフィニル基、シアノ基、複素環基等が挙げられる。

R<sub>3</sub>で表されるベンゼン環に置換可能な基として好ましいものは、メチル基、エチル基、i-プロピル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、2-ヒドロキシエチル基等であり。更に好ましくは、メチル基、2-ヒドロキシエチル基である。

#### 【0036】

これらの基は更に置換基を有していてもよく、置換基としては、前記R<sub>1</sub>の説明でR<sub>1</sub>が有していてもよい置換基として挙げた置換基が挙げられる。

R<sub>3</sub>は好ましくはヒドロキシル基またはそのプレカーサー基を有する炭素原子数1～20のアルキル基であり、炭素原子数1～5のアルキル基であることがより好ましい。最も好ましくは2-ヒドロキシエチルである。R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>の最も好ましい組合せは、R<sub>2</sub>が第3級アルキル基（例えば、t-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基等）であり、R<sub>3</sub>がヒドロキシル基またはそのプレカーサー基を有する第1級アルキル基（例えば、2-ヒドロキシエチル等）である組み合わせである。2つのR<sub>2</sub>及び2つのR<sub>3</sub>はそれぞれ同じでも異なってもよい。

#### 【0037】

R<sub>4</sub>で表されるベンゼン環上に置換可能な基としては、具体的には、炭素原子数1～25のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等）、ハロゲン化アルキル基（例えば、トリフルオロメチル基、パーフルオロオクチル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等）、ア

ルキニル基（例えば、プロパルギル基等）、グリシジル基、アクリレート基、メタクリレート基、アリール基（例えば、フェニル基等）、複素環基（例えば、ピリジル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、フリル基、ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、セレナゾリル基、スリホラニル基、ピペリジニル基、ピラゾリル基、テトラゾリル基等）、ハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、沃素原子、弗素原子）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェニルオキシカルボニル基等）、スルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド基、エタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基、ヘキサンスルホンアミド基、シクロヘキサンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基等）、スルファモイル基（例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等）、ウレタン基（例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、フェニルウレイド基、2-ピリジルウレイド基等）、アシル基（例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ヘキサノイル基、シクロヘキサノイル基、ベンゾイル基、ピリジノイル基等）、カルバモイル基（例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等）、アミド基（例えば、アセトアミド基、プロピオンアミド基、ブタンアミド基、ヘキサナミド基、ベンズアミド基等）、スルホニル基（例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、フェニルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等）、アミノ基（例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、

ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、アニリノ基、2-ピリジルアミノ基等)、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、オキザモイル基等を挙げることができる。また、これらの基は、更にこれらの基で置換されてもよい。n及びmは0～2の整数を表すが、最も好ましくはn、m共に0の場合である。nまたはmが0であるとはR<sub>4</sub>が水素原子であることを意味する。R<sub>4</sub>が複数ある場合、それぞれのR<sub>4</sub>は同一でも異なってもよい。

#### 【0038】

また、R<sub>4</sub>はR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>とともに飽和環を形成するものであってもよい。R<sub>4</sub>は好ましくは水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基であり、より好ましくは水素原子である。

一般式(2)中、R<sub>5</sub>は一般式(1)のR<sub>1</sub>と、R<sub>7</sub>は一般式(1)のR<sub>3</sub>と、R<sub>8</sub>は一般式(1)のR<sub>4</sub>と同義である。

2つのR<sub>6</sub>で表されるアルキル基は同一でも異なってもよいが、2級または3級のアルキル基であることはない。R<sub>6</sub>で表されるアルキル基としては置換または無置換の炭素原子数1～20のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。

これらのアルキル基が有してもよい置換基は特に限定されないが、例えば、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等が挙げられる。

また、(R<sub>8</sub>)<sub>n</sub>、(R<sub>8</sub>)<sub>m</sub>は飽和環を形成するものであってもよい。

R<sub>6</sub>は、好ましくはメチルである。

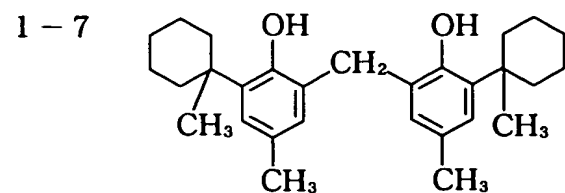
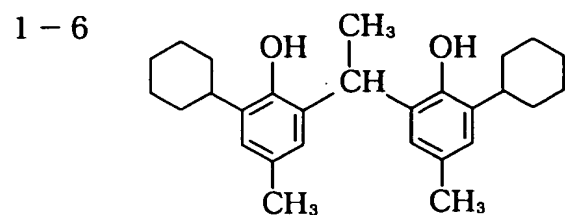
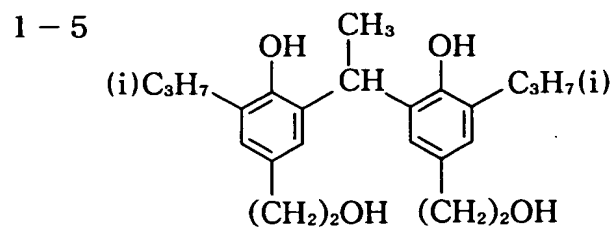
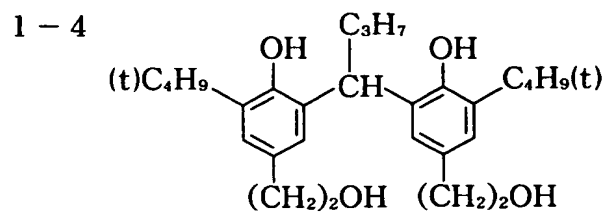
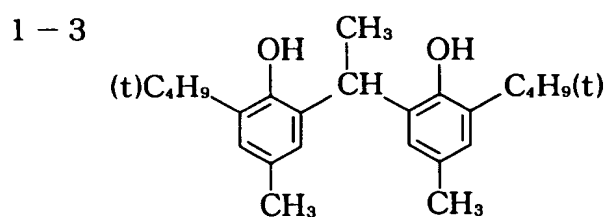
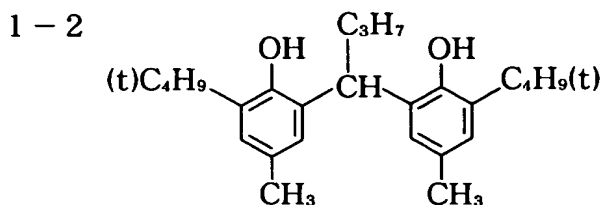
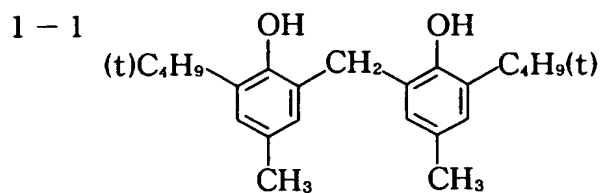
一般式(2)で表される化合物のうちでも好ましい化合物は、EP 1278101号明細書に記載の一般式(S)、一般式(T)を満足する化合物であり、具体的には、p 21～p 28に記載の(1-24)、(1-28)～(1-54)、(1-56)～(1-75)の化合物があげられる。

以下に、一般式(1)、一般式(2)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明で用いられる一般式(1)、一般式(2)で表される化合物はこれらに限

定されるものではない。

【 0 0 3 9 】

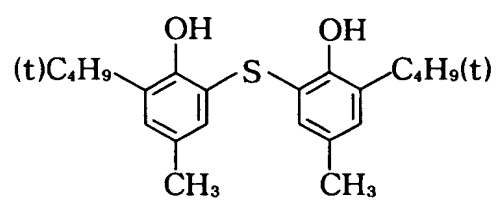
## 【化 1 1】



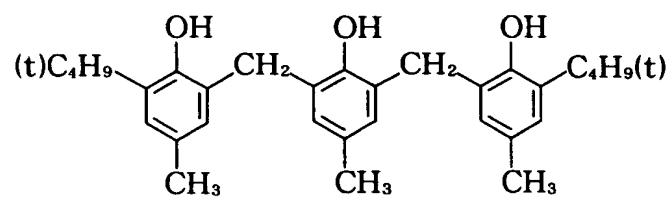
## 【0040】

## 【化 1 2】

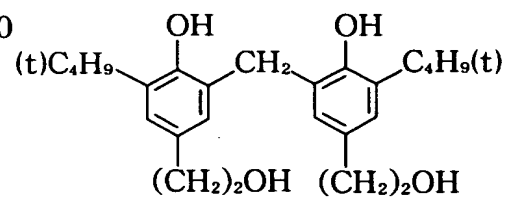
1 - 8



1 - 9



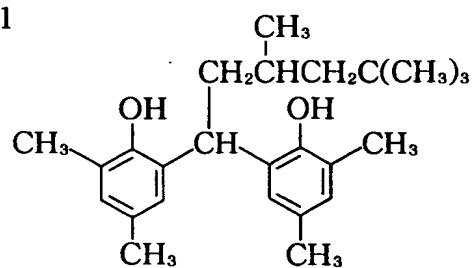
1 - 10



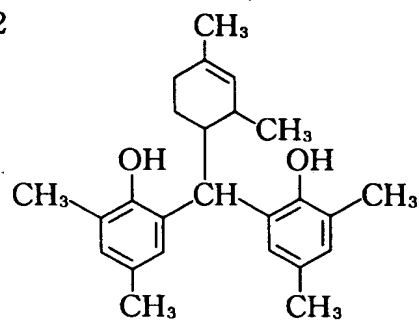
【 0 0 4 1 】

## 【化 13】

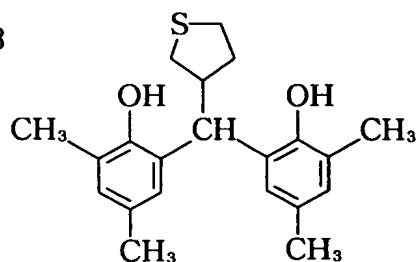
2-1



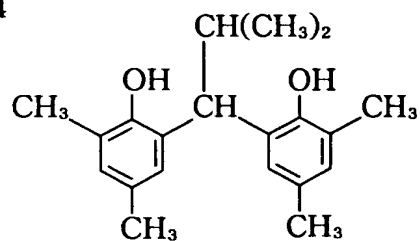
2-2



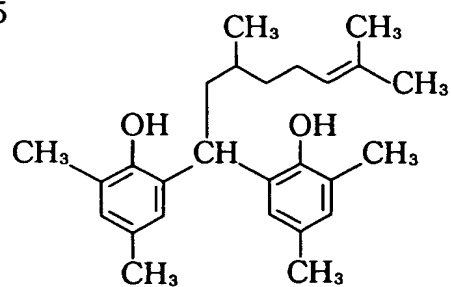
2-3



2-4



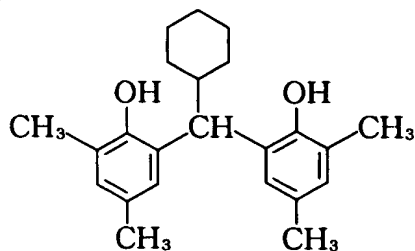
2-5



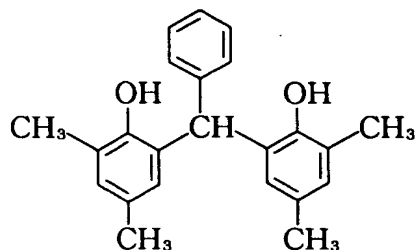
【0042】

## 【化14】

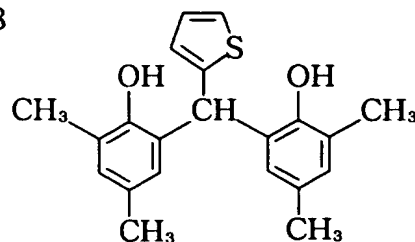
2-6



2-7



2-8



## 【0043】

これら一般式（１）、一般式（２）で表されるビスフェノール化合物は、従来公知の方法により容易に合成することができる。

本発明の熱現像感光材料が含有する還元剤は、有機銀塩を還元して銀画像を形成するものである。本発明においては、上記の還元剤と共に他の還元剤を併用することができる。これら還元剤としては、例えば、米国特許 3,770,448 号明細書、同 3,773,512 号明細書、同 3,593,863 号明細書、R D 17029 号及び 29963 号、特開平 11-119372 号公報、特開 2002-62616 号公報等に記載されている還元剤を用いることができる。

前記一般式（１）で表される化合物を初めとする還元剤の使用量は、好ましくは銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-2} \sim 10$  モル、特に好ましくは  $1 \times 10^{-2} \sim 1.5$  モルである。



一般式（１）、一般式（２）で表されるビスフェノール化合物は、溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態等、任意の方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてよい。

また、本発明の熱現像感光材料には、前記した還元剤と併用する現像促進剤として特開 2 0 0 3 - 4 3 6 1 4 号公報に記載の一般式（１）～（４）、特開 2 0 0 3 - 6 6 5 5 9 号公報に記載の一般式（１）～（３）で表されるヒドラジン誘導体、フェノール誘導体、ナフトール誘導体が好ましく用いられる。

#### 【 0 0 4 4 】

##### （画像の色調）

次に、熱現像感光材料を熱現像処理して得られる画像の色調について述べる。

従来のレントゲン写真フィルムのような医療診断用の出力画像の色調に関しては、冷調の画像調子の方が、判読者にとって、よりの確な診断観察結果が得易いといわれている。ここで冷調な画像調子とは、純黒調もしくは黒画像が青味を帯びた青黒調であることをいう。一方、温調な画像調子とは、黒画像が褐色味を帯びた温黒調であるといわれているが、より厳密な定量的な議論が出来るように、以下、国際照明委員会（C I E）の推奨する表現法に基づき説明する。

色調に関する用語「より冷調」及び「より温調」は、最低濃度  $D_{min}$  及び光学濃度  $D = 1.0$  における色相角  $h a b$  により表現できる。即ち、色相角  $h a b$  は、国際照明委員会（C I E）が 1 9 7 6 年に推奨した知覚的にほぼ均等な歩度を持つ色空間である  $L^* a^* b^*$  色空間の色座標  $a^*$ 、 $b^*$  を用いて次の式によって求める。

$$h a b = \tan^{-1} (b^* / a^*)$$

上記色相角に基づく表現法により検討した結果、本発明の熱現像感光材料の現像後の色調は、色相角  $h a b$  の範囲が  $180^\circ < h a b < 270^\circ$  であることが好ましく、更に好ましくは  $200^\circ < h a b < 270^\circ$ 、最も好ましくは  $220^\circ < h a b < 260^\circ$  であることが判った。このことは、特開 2 0 0 2 - 6 4 6 3 号公報に開示されている。

尚、従来、光学濃度 1.0 付近での C I E 1 9 7 6 ( $L^* u^* v^*$ ) 色空間または ( $L^* a^* b^*$ ) 色空間における  $u^*$ 、 $v^*$  または  $a^*$ 、 $b^*$  を特定の数値に調整

することにより、見た目の色調が好ましい診断画像が得られることが知られており、例えば、特開 2000-29164 号公報に記載されている。

しかしながら、本発明の熱現像感光材料について更に鋭意検討の結果、CIE 1976 ( $L^*u^*v^*$ ) 色空間または ( $L^*a^*b^*$ ) 色空間において横軸を  $u^*$  または  $a^*$ 、縦軸を  $v^*$  または  $b^*$  としたグラフ上に、様々な写真濃度での  $u^*$ 、 $v^*$  または  $a^*$ 、 $b^*$  をプロットし、線形回帰直線を作成した際に、その線形回帰直線を特定の範囲に調整することにより、従来の湿式の銀塩感光材料同等以上の診断性を持つことを見出した。以下に好ましい条件範囲について述べる。

①熱現像感光材料を熱現像処理後に得られた銀画像の光学濃度 0.5、1.0、1.5 及び最低光学濃度の各濃度を測定し、CIE 1976 ( $L^*u^*v^*$ ) 色空間の横軸を  $u^*$ 、縦軸を  $v^*$  とする 2 次元座標に、上記各光学濃度での  $u^*$ 、 $v^*$  を配置し作成した線形回帰直線の決定係数 (重決定)  $R^2$  が 0.998~1.000 であることが好ましい。

更に、当該線形回帰直線の縦軸との交点の  $v^*$  値が -5~5 であること、かつ傾き ( $v^*/u^*$ ) が 0.7~2.5 であることが好ましい。

②また、当該熱現像感光材料の光学濃度 0.5、1.0、1.5 及び最低光学濃度の各濃度を測定し、CIE 1976 ( $L^*a^*b^*$ ) 色空間の横軸を  $a^*$ 、縦軸を  $b^*$  とする 2 次元座標に、上記各光学濃度での  $a^*$ 、 $b^*$  を配置し作成した線形回帰直線の決定係数 (重決定)  $R^2$  が 0.998~1.000 であることが好ましい。

更に、当該線形回帰直線の縦軸との交点の  $b^*$  値が -5~5 であること、かつ傾き ( $b^*/a^*$ ) が 0.7~2.5 であることが好ましい。

尚、次に、上述の線形回帰直線の作成法、則ち CIE 1976 色空間における  $u^*$ 、 $v^*$  及び  $a^*$ 、 $b^*$  の測定法の一例を説明する。

熱現像装置を用いて未露光部、及び光学濃度 0.5、1.0、1.5 を含む 4 段のウェッジ試料を作製する。このようにして作製した、それぞれのウェッジ濃度部を分光色彩計 (ミノルタ社製: CM-3600d 等) で測定し、 $u^*$ 、 $v^*$  または  $a^*$ 、 $b^*$  を算出する。その際の測定条件は光源として F7 光源、視野角を 10 度として透過測定モードで測定を行う。横軸を  $u^*$  または  $a^*$ 、縦軸を  $v^*$  また

は  $b^*$  としたグラフ上に測定した  $u^*$ 、 $v^*$  または  $a^*$ 、 $b^*$  をプロットし線形回帰直線を求め、決定係数（重決定） $R^2$ 、切片及び傾きを求める。

次に、上記のような特徴を持つ線形回帰直線を得るための具体的な方法について説明する。

本発明においては、下記の調色剤、現像剤、ハロゲン化銀粒子及び脂肪族カルボン酸銀等の現像反応過程において、直接的及び間接的に関与する化合物等の添加量の調整により、現像銀形状を最適化し好ましい色調にすることができる。例えば、現像銀形状をデンドライト状にすると青味を帯びる方向になり、フィラメント状にすると黄色味を帯びる方向になる。即ち、このような現像銀形状の性向を考慮して調整できる。

従来、調色剤としてはフタラジノンまたはフタラジンとフタル酸類、フタル酸無水物類が一般的に使用されている。好適な調色剤の例は、RD17029号、米国特許4,123,282号明細書、同3,994,732号明細書、同3,846,136号明細書、同4,021,249号明細書等の開示されている。

このような調色剤の他に、特開平11-288057号公報、EP1134611A2号明細書等の開示されているカプラー及び、以下で詳述するロイコ染料を使用して色調を調整することもできる。特に、色調の微調整のためにカプラーとロイコ染料を用いることが好ましい。

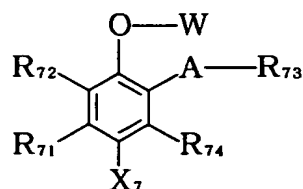
（カプラー）

本発明においては一般式（CP）で表されるカプラーを用いる。

【0045】

【化15】

一般式（CP）



〔式中、 $R_{71}$  は水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の、アルキル基、アルコキシ基、 $-NHCO-R$  基（ $R$  はアルキル基、アリール基または複素環

基を表す。)を表す。Aは-NHCO-基、-CONH-基または-NHCONH-基を表し、R<sub>73</sub>は置換または無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表す。また、-A-R<sub>73</sub>は水素原子であってもよい。Wは水素原子または-CONH-R<sub>75</sub>基、-CO-R<sub>75</sub>基または-CO-O-R<sub>75</sub>基(R<sub>75</sub>は置換または無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表す。)を表し、R<sub>72</sub>、R<sub>74</sub>は水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の、アルキル基、アルコキシ基、カルバモイル基またはニトリル基を表す。X<sub>7</sub>は水素原子、または現像主薬との酸化カップリング反応で離脱しうる基を表す。]

#### 【0046】

上記の一般式(CP)において、R<sub>71</sub>で表されるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、臭素原子、塩素原子等が挙げられ、アルキル基としては炭素原子数が20までのアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、ドデシル基等)が挙げられ、アルコキシ基としては炭素原子数20までのアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基等)が挙げられる。また、-NHCO-R基において、Rで表されるアルキル基としては炭素原子数20までのアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、ドデシル基等)が挙げられ、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、チエニル基のような炭素原子数6~20のアリール基、複素環基としてはチオフェン基、フラン基、イミダゾール基、ピラゾール基、ピロール基等が挙げられる。

R<sub>73</sub>で表されるアルキル基としては、好ましく炭素原子数20までのアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、ドデシル基等が挙げられ、アリール基は好ましくは炭素原子数6~20でのアリール基、例えば、フェニル基、ナフチル基、チエニル基等が挙げられ、複素環基は、例えば、チオフェン基、フラン基、イミダゾール基、ピラゾール基、ピロール基等が挙げられる。

R<sub>75</sub>で表されるアルキル基としては、好ましく炭素原子数20までのアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、ドデシル基等が挙げられ、アリール基としては、好ましくは炭素原子数6~20までのアリール基、例えば、フェニル基、ナフチル基、チエニル基等が挙げられ、複素環基としては、例えば、チオフェン基、フラン基、イミダゾール基、ピラゾール基、ピロール等)が挙げら

れる。

R<sub>72</sub>、R<sub>74</sub>で表されるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子が挙げられ、アルキル基としては、例えば、メチル基、ブチル基、ドデシル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、ブトキシ基、テトラデシルオキシ基等が挙げられ、カルバモイル基としては、例えば、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等が挙げられる。これらの中でも、水素原子、アルキル基がより好ましい。

また、R<sub>71</sub>とR<sub>72</sub>は互いに連結して芳香族または脂肪族の炭化水素環を形成してもよく、また、R<sub>73</sub>とR<sub>74</sub>は互いに連結して環構造を形成するものであってもよい。

上記の基はさらに単一の置換基または複数の置換基を有することができ、例えば、アリール基に導入することのできる典型的な置換基には、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ドデシル基等）、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基等）、アルキルスルホンアミド基（例えば、メチルスルホンアミド基、オクチルスルホンアミド基等）、アリールスルホンアミド基（例えば、フェニルスルホンアミド基、ナフチルスルホンアミド基等）、アルキルスルファモイル基（例えば、ブチルスルファモイル基等）、アリールスルファモイル（例えば、フェニルスルファモイル基等）、アルキルオキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェニルオキシカルボニル基等）、アミノスルホンアミド基、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、スルホキシ基、スルホ基、アリールオキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アミノカルボニル基等が含まれる。これらの群の二つの異なった群をアリール基に導入することができる。

また、R、R<sub>75</sub>で表される基として好ましい基はフェニル基であり、より好ましい基はハロゲン原子、シアノ基を含む複数の置換基を有するフェニル基である。

【0047】

X<sub>7</sub>で表される現像主薬との酸化カップリング反応で離脱しうる基としては、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、アルコキシ基（例えば、エトキシ基、ドデシルオキシ基、メトキシエチルカルバモイル基、カルボキシメトキシ基、メチルスルホニルエトキシ基等）、アリアルオキシ基（例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基、4-カルボキシフェノキシ基等）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ基、テトラデカノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、スルホニルオキシ基（例えば、メタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基等）、アミド基（例えば、ジクロロアセチルアミノ基、ヘプタフルオロブチリルアミノ基、トルエンスルホニルアミノ基等）、アルコキシカルボニルオキシ基（例えば、エトキシカルボニルオキシ基、ドデシルオキシカルボニルオキシ基、ヘキサデシルオキシカルボニルオキシ基、ベンジルオキシカルボニル基等）、アリアルオキシカルボニルオキシ基（例えば、フェノキシカルボニルオキシ基等）、チオ基（例えば、フェニルチオ基、テトラゾリルチオ基等）、イミド基（例えば、スクシンイミド基、ヒダントイニル基等）、アゾ基（例えば、フェニルアゾ基等）、アミノカルボニルオキシ基（例えば、N, N-ジエチルアミノカルボニルオキシ基、N-メチル-N-オクタデシルアミノカルボニルオキシ基等）等が挙げられる。その中でも、ハロゲン原子、アルコキシカルボニルオキシ基、アミノカルボニルオキシ基がより好ましい。これらの現像主薬との酸化カップリング反応で離脱しうる基は写真的に有用な基を含んでもよい。

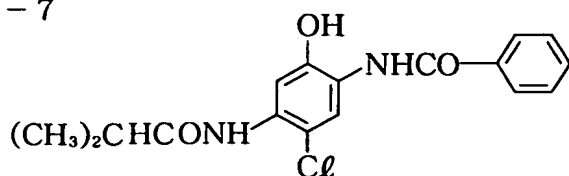
次に、一般式（C P）で表される化合物の具体例（例示化合物 C-1 ~ C-8）を挙げるが、本発明で用いられる一般式（C P）で表される化合物はこれらに限定されるものではない。

【0048】

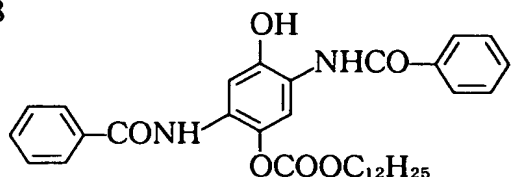


## 【化 17】

C-7



C-8



本発明において、カプラーと反応して発色像を形成する現像主薬としては、例えば、特開平11-288057号公報に記載の一般式(1)で表される現像主薬、具体的には、段落番号「0040」～「0043」に示される1～25の化合物、特開2002-318432号公報に記載の一般式(2)で表される化合物、具体的には、段落番号「0061」～「0069」に示されるD-101～D-154の化合物が挙げられる。これらの現像主薬は本発明において用いられる還元剤(例えば、一般式(1)、一般式(2)で表される化合物の合計量)に対して0.1～100モル%使用するのが好ましく、1～10モル%使用するのがより好ましい。

本発明では、カプラーと現像主薬により形成される色素像の極大吸収波長における最大濃度の総和が0.01以上0.50以下であり、好ましくは0.01以上0.30以下であり、特に好ましくは0.02以上0.20以下である。

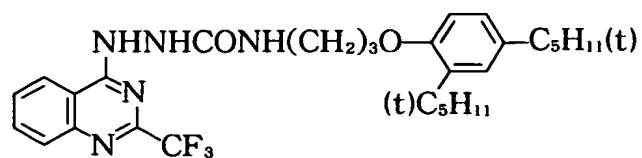
次に、カプラーと反応して発色像を形成する現像主薬の具体例(例示化合物D-1～D-7)を挙げるが、本発明で用いられるカプラーと反応して発色像を形成する現像主薬はこれらに限定されるものではない。

【0050】

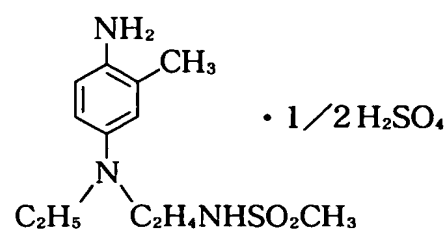


## 【化 18】

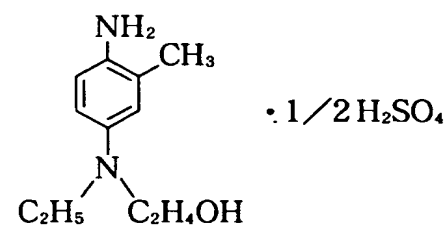
D-1



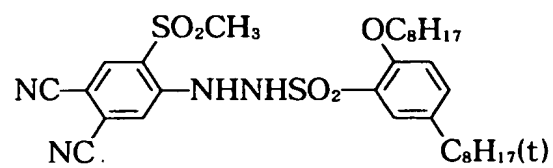
D-2



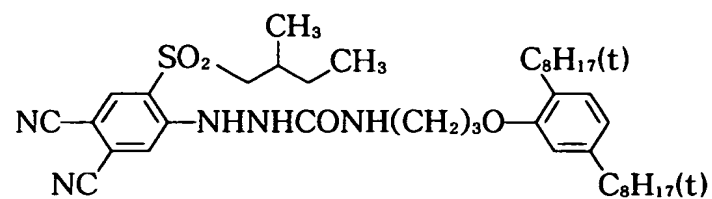
D-3



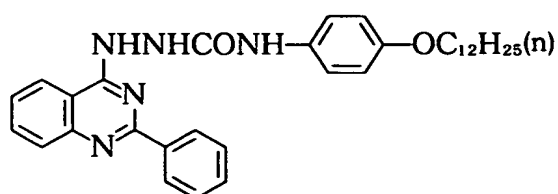
D-4



D-5

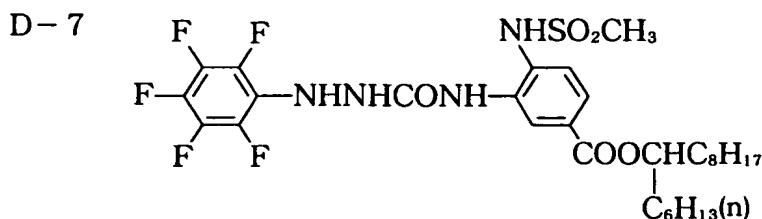


D-6



【0051】

## 【化19】



## 【0052】

## (ロイコ染料)

本発明の熱現像感光材料にはロイコ染料を用いることができる。ロイコ染料としては、好ましくは約80～200℃の温度で約0.5～30秒間加熱したときに、酸化されて着色形態になる無色または僅かに着色した化合物、銀イオンにより酸化して色素を形成するロイコ染料を用いることもできる。pH感受性を有し、かつ着色状態に酸化できる化合物は有用である。

## (シアン発色性ロイコ染料)

本発明においてロイコ染料としてシアン発色性ロイコ染料を用いることが好ましい。

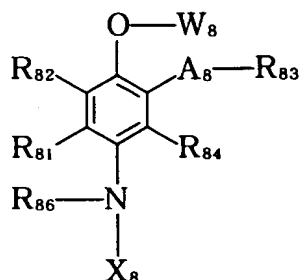
シアン発色性ロイコ染料として特に好ましく用いられるのは、酸化されることにより600～700nmの吸光度が増加する色像形成剤であり、特開昭59-206831号公報（特にλmaxが600～700nmの範囲内にある化合物）、特開平5-204087号公報の一般式(I)から一般式(IV)で表される化合物（具体的には、段落番号「0032」～「0037」に記載の(1)～(18)の化合物）及び特開平11-231460号公報の一般式4から一般式7で表される化合物（具体的には、段落番号「0105」に記載されるNo. 1～No. 79の化合物）である。

本発明において特に好ましく用いられるシアン発色性ロイコ染料は、下記一般式(CL)で表される。

## 【0053】

## 【化 20】

一般式 (CL)



〔式中、 $R_{81}$ 、 $R_{82}$ は水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、 $-NHCO-R_{10}$ 基 ( $R_{10}$ はアルキル基、アリール基、複素環基を表す。)であるか、または、 $R_{81}$ 、 $R_{82}$ は互いに連結して脂肪族炭化水素環、芳香族炭化水素環、複素環を形成する基である。 $A_8$ は $-NHCO-$ 基、 $-CONH-$ 基または $-NHCONH-$ 基を表し、 $R_{83}$ は置換または無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表す。また、 $-A_8-R_{83}$ は水素原子であってもよい。 $W_8$ は水素原子または $-CONH-R_{85}$ 基、 $-CO-R_{85}$ 基または $-CO-O-R_{85}$ 基 ( $R_{85}$ は置換または無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表す。)を表し、 $R_{84}$ は水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換の、アルキル基、アルコキシ基、カルバモイル基またはニトリル基を表す。 $R_{86}$ は $-CONH-R_{87}$ 基、 $-CO-R_{87}$ 基または $-CO-O-R_{87}$ 基 ( $R_{87}$ は置換または無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表す。)を表す。 $X_8$ は、置換または無置換の、アリール基、複素環基を表す。〕

## 【0054】

一般式 (CL) において、 $R_{81}$ 、 $R_{82}$ で表されるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、臭素原子、塩素原子等が挙げられ、アルキル基としては炭素原子数が20までのアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、ドデシル基等) が挙げられ、アルケニル基としては炭素原子数が20までのアルケニル基 (例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基、ヘキサジエニル基、エテニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニ

ル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基等)が挙げられ、アルコキシ基としては炭素原子数20までのアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基等)が挙げられる。また、 $\text{-NHCO-R}_{10}$ 基における $\text{R}_{10}$ で表されるアルキル基としては炭素原子数20までのアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、ドデシル基等)が挙げられ、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、チエニル基のような炭素原子数6~20の基が挙げられ、複素環基としては、例えば、チオフェン基、フラン基、イミダゾール基、ピラゾール基、ピロール基等が挙げられる。

$\text{R}_{83}$ で表されるアルキル基は、好ましくは炭素原子数20までのアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、ドデシル基等が挙げられ、アリール基は、好ましくは炭素原子数6~20のアリール基であり、例えば、フェニル基、ナフチル基、チエニル基等が挙げられ、複素環基としては、例えば、チオフェン基、フラン基、イミダゾール基、ピラゾール基、ピロール基等が挙げられる。

$\text{W}_8$ で表される $\text{-CONH-R}_{85}$ 基、 $\text{-CO-R}_{85}$ 基、 $\text{-CO-O-R}_{85}$ 基において、 $\text{R}_{85}$ で表されるアルキル基は、好ましくは炭素原子数20までのアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、ドデシル基等が挙げられ、アリール基は、好ましくは炭素原子数6~20までのアリール基であり、例えば、フェニル基、ナフチル基、チエニル基等が挙げられ、複素環基としては、例えば、チオフェン基、フラン基、イミダゾール基、ピラゾール基、ピロール基等が挙げられる。

$\text{R}_{84}$ で表されるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等が挙げられ、アルキル基としては、鎖状若しくは環状のアルキル基、例えば、メチル基、ブチル基、ドデシル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、ブトキシ基、テトラデシルオキシ基等が挙げられ、カルバモイル基としては、例えば、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等が挙げられる。ニトリル基も好ましい。これらの中でも、水素原子、アルキル基がより好ましい。

【0055】

上記の基は、単一の置換基または複数の置換基を有することができる。アリール基に導入することのできる典型的な置換基には、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ドデシル基等）、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基等）、アルキルスルホンアミド基（例えば、メチルスルホンアミド基、オクチルスルホンアミド基等）、アリールスルホンアミド基（例えば、フェニルスルホンアミド基、ナフチルスルホンアミド基等）、アルキルスルファモイル基（例えば、ブチルスルファモイル基等）、アリールスルファモイル（例えば、フェニルスルファモイル基等）、アルキルオキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェニルオキシカルボニル基等）、アミノスルホンアミド基、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、スルホキシ基、スルホ基、アリールオキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アミノカルボニル基等が挙げられる。

R<sub>10</sub>またはR<sub>85</sub>は好ましくはフェニル基であり、より好ましくは、ハロゲン原子およびシアノ基を置換基として複数有するフェニル基である。

R<sub>86</sub>で表される-CONH-R<sub>87</sub>基、-CO-R<sub>87</sub>基または-CO-O-R<sub>87</sub>基において、R<sub>87</sub>で表されるアルキル基は、好ましく炭素原子数20までのアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、ドデシル基等が挙げられ、アリール基は、好ましくは炭素原子数6～20のアリール基であり、例えば、フェニル基、ナフチル基、チエニル基等が挙げられ、複素環基としては、例えば、チオフェン基、フラン基、イミダゾール基、ピラゾール基、ピロール基等が挙げられる。

R<sub>87</sub>で表される基が有することができる置換基としては、R<sub>81</sub>～R<sub>84</sub>の説明において挙げた置換基を挙げることができる。

X<sub>8</sub>で表されるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、チエニル基のような炭素原子数6～20のアリール基が挙げられ、複素環基としては、例えば、チオフェン基、フラン基、イミダゾール基、ピラゾール基、ピロール基等が挙げられる。

X<sub>8</sub>で表される基が有することができる置換基としては、R<sub>81</sub>～R<sub>84</sub>の説明において挙げた置換基を挙げることができる。

X<sub>8</sub>で表される基としては、パラ位にアルキルアミノ基（例えば、ジエチルアミノ基等）を有するアリール基または複素環基が好ましい。

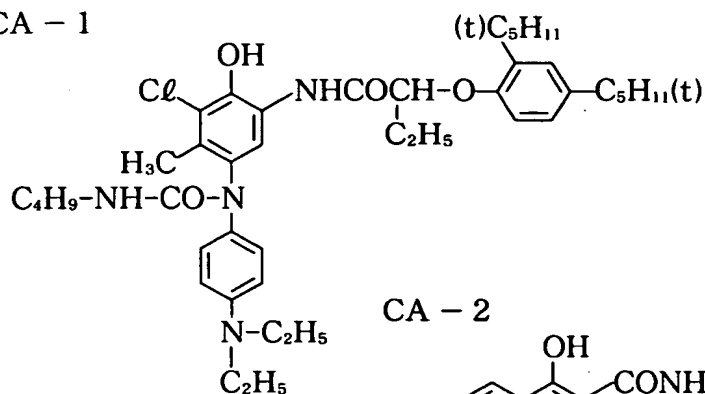
これらの基は写真的に有用な基を含んでもよい。

以下に、シアン発色性ロイコ染料（C A）の具体例を示すが、本発明で用いられるシアン発色性ロイコ染料はこれらに限定されるものではない。

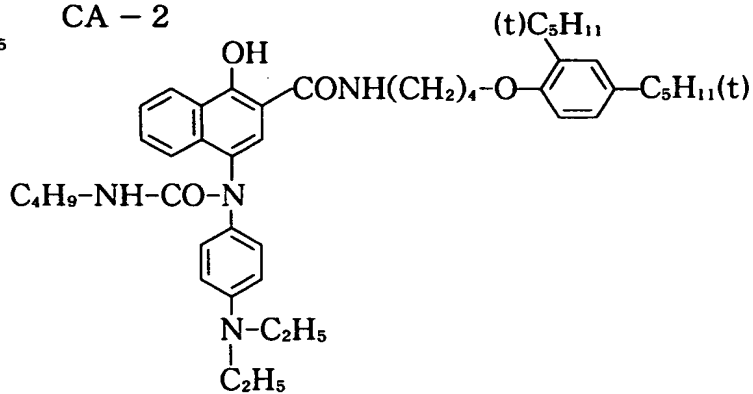
【 0 0 5 6 】

## 【化 2 1】

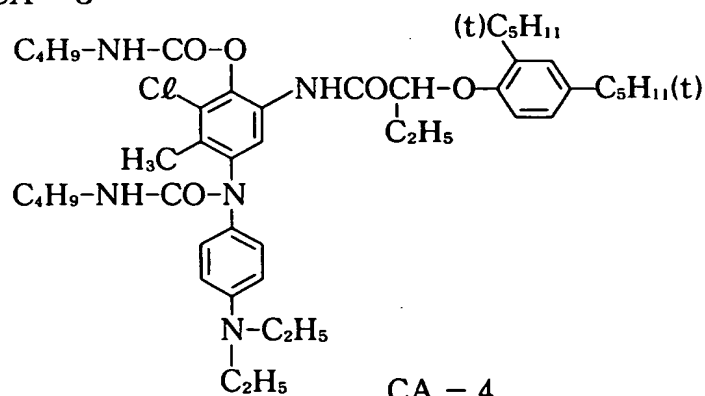
CA - 1



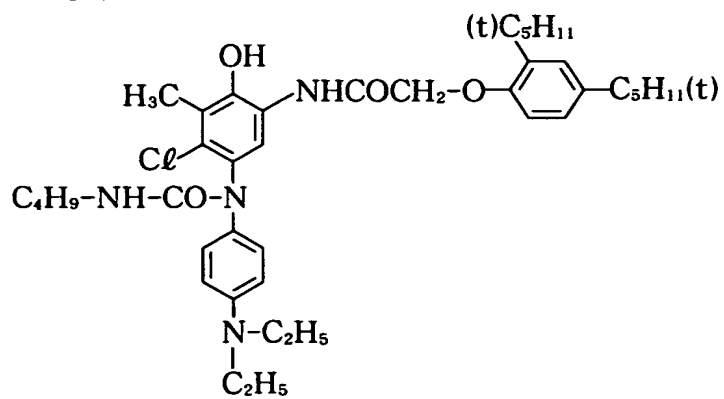
CA - 2



CA - 3



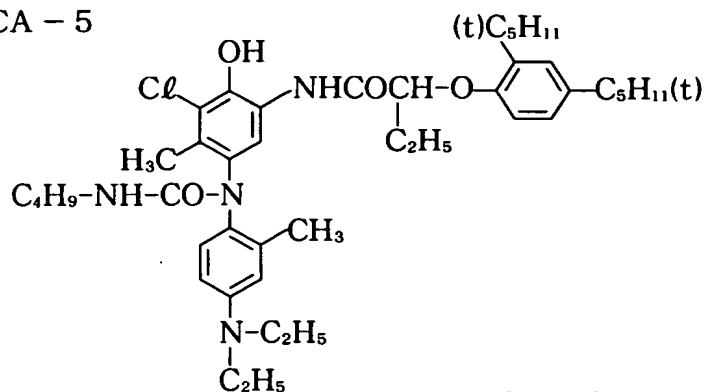
CA - 4



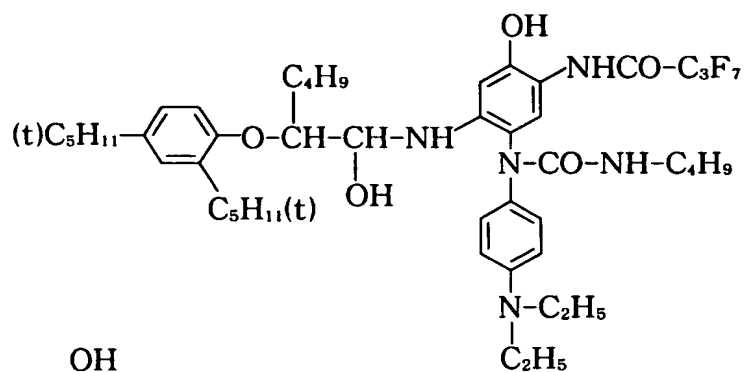
【0057】

## 【化 2 2】

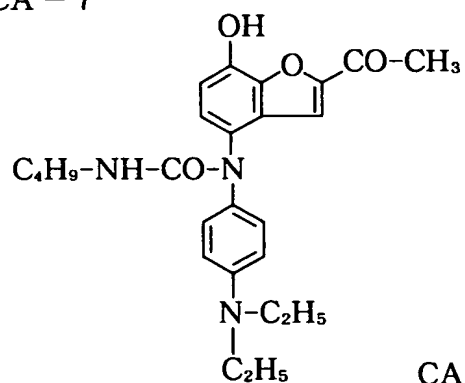
CA - 5



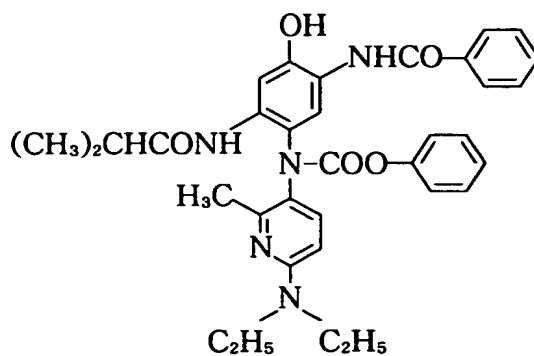
CA - 6



CA - 7



CA - 8

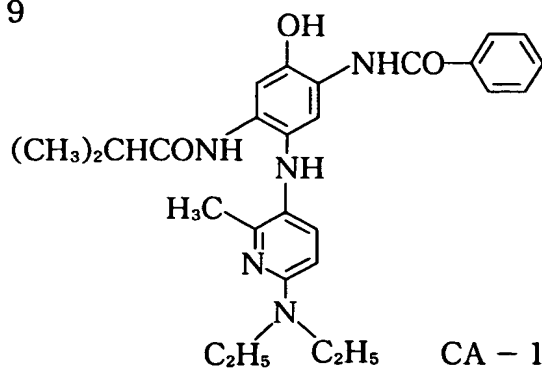


## 【0058】

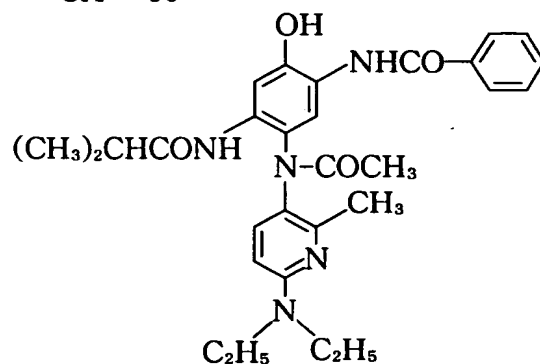


## 【化 23】

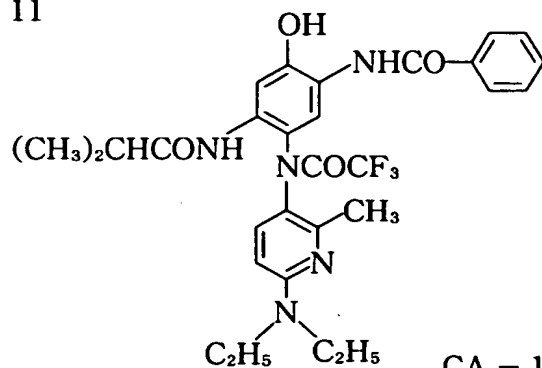
CA-9



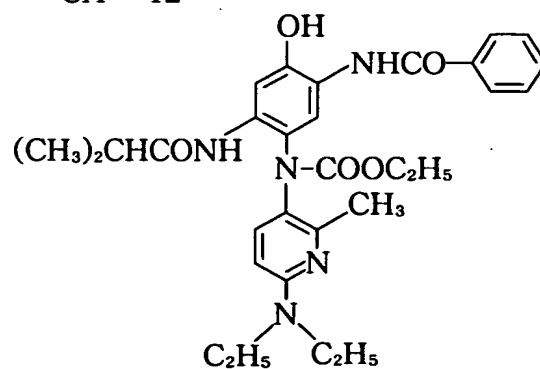
CA-10



CA-11



CA-12



## 【0059】

シアン発色性ロイコ染料の添加量は、通常0.00001~0.05モル/A

g 1 モルであり、好ましくは 0.0005 ~ 0.02 モル / Ag 1 モル、より好ましくは 0.001 ~ 0.01 モル / Ag 1 モルである。

本発明においては、前述したシアン発色性ロイコ染料に加えて他のロイコ染料を使用することができる。

本発明で使用するのに適したロイコ染料は特に限定されないが、例えば、ビフェノールロイコ染料、フェノールロイコ染料、インドアニリンロイコ染料、アクリル化アジンロイコ染料、フェノキサジンロイコ染料、フェノジアジンロイコ染料、フェノチアジンロイコ染料等が挙げられる。

有用なロイコ染料は、米国特許 3,445,234 号明細書、同 3,846,136 号明細書、同 3,994,732 号明細書、同 4,021,249 号明細書、同 4,021,250 号明細書、同 4,022,617 号明細書、同 4,123,282 号明細書、同 4,368,247 号明細書、同 4,461,681 号明細書、及び特開昭 50-36110 号公報、同 59-206831 号公報、特開平 5-204087 号公報、同 11-231460 号公報、特開 2002-169249 号公報、同 2002-236334 号公報等に記載されているロイコ染料である。

本発明においては高活性な還元剤を使用することに伴って色調が過度に黄色味をおびたり、微粒子のハロゲン化銀を用いることにより特に濃度が 2.0 以上の高濃度部で画像が過度に赤みをおびることを防止するために、シアン色に発色するロイコ染料を用いるが、色調の微調整のためには更に黄色発色性ロイコ染料を併用するのが好ましい。

発色濃度は現像銀自身による色調との関係で適切に調整することが好ましい。

本発明では、ロイコ染料により形成される色素像の極大吸収波長における最高濃度の総和が通常 0.01 以上 0.50 以下、好ましくは 0.02 以上 0.30 以下、特に好ましくは 0.02 以上 0.20 以下を有するように発色させ、前述した好ましい色調範囲の画像になるように色調を調整することが好ましい。

(黄色発色性ロイコ染料)

また、本発明において、シアン発色性ロイコ染料と共に黄色発色性ロイコ染料を用いることが好ましい。

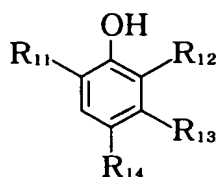
本発明において、特に黄色発色性ロイコ染料として好ましく用いられるのは、酸化されることにより 360～450 nm の吸光度が増加する前記一般式 (YA) で表される化合物である。

以下、一般式 (YA) で表される化合物について詳細に説明する。

【0060】

【化 24】

一般式 (YA)



〔式中、 $R_{11}$ は置換または無置換のアルキル基を表し、 $R_{12}$ は水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基またはアシルアミノ基を表すが、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ は2-ヒドロキシフェニルメチル基であることはない。 $R_{13}$ は水素原子または置換もしくは無置換のアルキル基を表し、 $R_{14}$ はベンゼン環に置換可能な置換基を表す。〕

$R_{11}$ で表されるアルキル基としては、炭素原子数 1～30 のアルキル基が好ましく、置換基を有してもよい。

具体的には、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、i-プロピル基、t-ブチル基、t-オクチル基、t-ペンチル基、sec-ブチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基等が好ましく、立体的な大きさがi-プロピル基の立体的な大きさ以上の基、例えば、i-プロピル基、i-ノニル基、t-ブチル基、t-アミル基、t-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、アダマンチル基等)であることが好ましく、その中でも2級または3級のアルキル基が好ましく、3級アルキル基であるt-ブチル基、t-オクチル基、t-ペンチル基等が特に好ましい。 $R_{11}$ が有してもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、ス

ルホニル基、ホスホリル基等が挙げられる。

#### 【0061】

R<sub>12</sub>で表されるアルキル基は炭素原子数1～30のアルキル基が好ましく、アシルアミノ基は炭素原子数1～30のアシルアミノ基が好ましい。

これらのアルキル基の説明としては、前記R<sub>11</sub>で表されるアルキル基の説明が引用できる。

R<sub>12</sub>で表されるアシルアミノ基は、無置換でも置換基を有してもよく、具体的には、アセチルアミノ基、アルコキシアセチルアミノ基、アリールオキシアセチルアミノ基等が挙げられる。R<sub>12</sub>として好ましくは、水素原子または無置換の炭素原子数1～24のアルキル基であり、具体的には、メチル基、i-プロピル基、t-ブチル基が挙げられる。

R<sub>13</sub>で表されるアルキル基としては、炭素原子数1～30のアルキル基が好ましく、これらのアルキル基の説明としては、前記R<sub>11</sub>で表されるアルキル基の説明が引用できる。

R<sub>13</sub>として好ましくは、水素原子または無置換の炭素原子数1～24のアルキル基であり、具体的には、メチル基、i-プロピル基、t-ブチル基等が挙げられる。また、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>のいずれか一方は水素原子であることが好ましい。

R<sub>14</sub>で表されるベンゼン環に置換可能な基の説明としては、前記一般式(1)におけるR<sub>4</sub>で表されるでベンゼン環に置換可能な置換基の説明が引用できる。

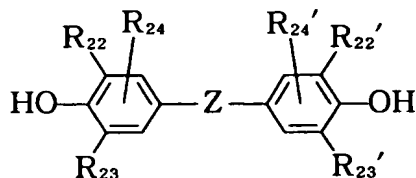
R<sub>14</sub>として好ましいのは、置換または無置換の炭素原子数1～30のアルキル基、炭素原子数2～30のオキシカルボニル基であり、炭素原子数1～24のアルキル基がより好ましい。アルキル基の置換基としてはアリール基、アミノ基、アルコキシ基、オキシカルボニル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、イミド基、ウレイド基等が挙げられ、アリール基、アミノ基、オキシカルボニル基、アルコキシ基がより好ましい。これらのアルキル基の置換基は、更にこれらの置換基で置換されてもよい。

本発明においては、上記一般式(YA)で表される化合物のうちでも下記一般式(YB)で表される化合物が特に好ましい。

#### 【0062】

## 【化 2 5】

## 一般式 (YB)



〔式中、Z は  $-S-$  または  $-C(R_{21})(R_{21}')$  を表し、 $R_{21}$  及び  $R_{21}'$  は各々、水素原子または置換基を表す。 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{22}'$  及び  $R_{23}'$  は各々置換基を表す。 $R_{24}$  及び  $R_{24}'$  は各々、水素原子または置換基を表す。〕

一般式 (YB) において、 $R_{21}$ 、 $R_{21}'$  で表される置換基は、前記一般式 (1) の  $R_1$  で表される置換基と同義である。 $R_{21}$ 、 $R_{21}'$  として好ましくは、水素原子またはアルキル基である。

$R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{22}'$ 、 $R_{23}'$  で表される置換基は、前記一般式 (1) の  $R_2$ 、 $R_3$  で表される置換基と同義である。 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{22}'$ 、 $R_{23}'$  として好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基であるが、アルキル基が更に好ましい。これらは置換基を有していてもよく、アルキル基上の置換基としては、一般式 (1) の説明における置換基の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。

$R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{22}'$ 、 $R_{23}'$  として更に好ましくは、 $t$ -ブチル基、 $t$ -ペンチル基、 $t$ -オクチル基、1-メチルシクロヘキシル基等の3級アルキル基である。

$R_{24}$ 、 $R_{24}'$  で表される置換基としては、前記一般式 (1) の  $R_4$  の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。

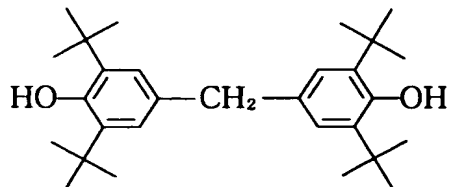
一般式 (YA) 及び (YB) で表される化合物としては、例えば、特開 2 0 0 2 - 1 6 9 2 4 9 号公報の段落番号「0 0 3 2」～「0 0 3 8」記載の化合物 (II-1) ～ (II-40)、EP 1, 211, 093 号明細書の段落番号「0 0 2 6」記載の化合物 (ITS-1) ～ (ITS-12) を挙げることができる。

以下に、一般式 (YA) 及び (YB) で表されるビスフェノール化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

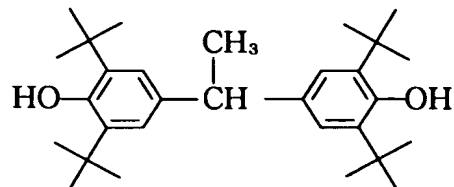
【0063】

【化26】

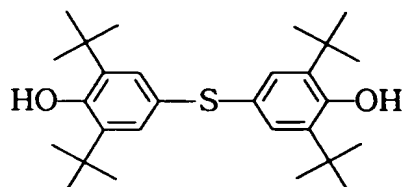
(YA-1)



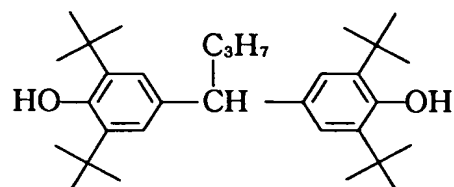
(YA-2)



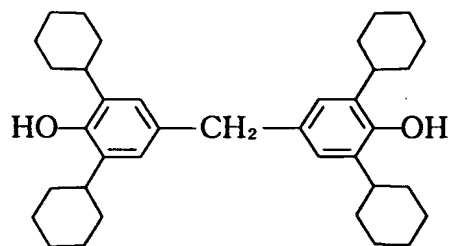
(YA-3)



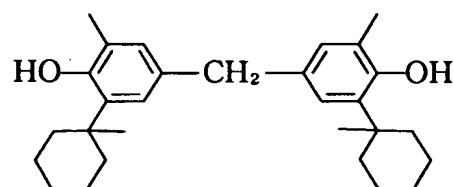
(YA-4)



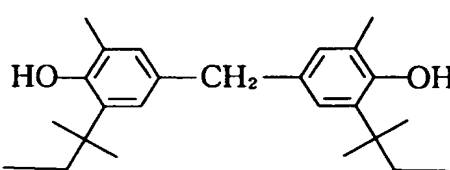
(YA-5)



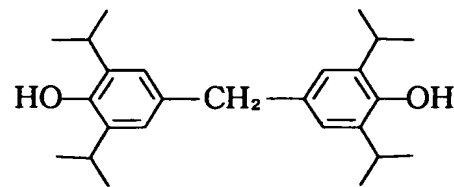
(YA-6)



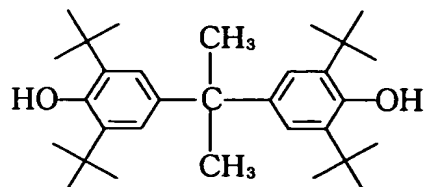
(YA-7)



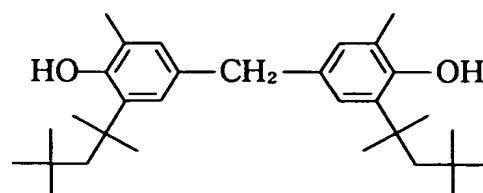
(YA-8)



(YA-9)



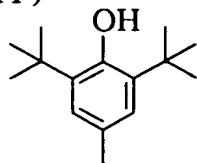
(YA-10)



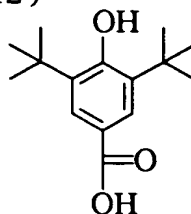
【0064】

## 【化 27】

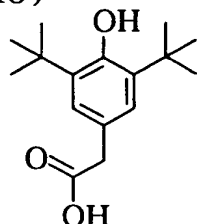
(YA-11)



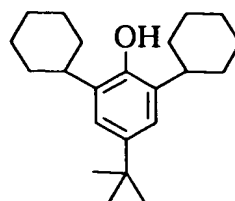
(YA-12)



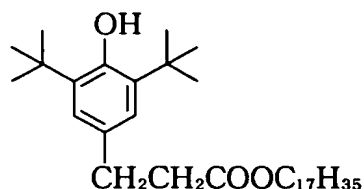
(YA-13)



(YA-14)



(YA-15)



一般式 (YA) の化合物 (ヒンダードフェノール化合物、一般式 (YB) の化合物も含まれる) の添加量は、通常、銀 1 モル当たり 0.00001 ~ 0.01 モルであり、好ましくは 0.0005 ~ 0.01 モル、より好ましくは 0.001 ~ 0.008 モルである。

## 【0065】

カップラー、一般式 (YA)、(YB) で表される化合物及びシアン発色性ロイコ染料の添加方法としては、一般式 (1) で表される還元剤の添加方法と同様な方法で添加することができ、溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態等、任意の方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてよい。

カップラー、一般式 (1)、(2)、一般式 (YA)、(YB) の化合物及びシアン発色性ロイコ染料は、有機銀塩を含有する画像形成層に含有させることが好ましいが、一方を画像形成層に、他方を該画像形成層に隣接する非画像形成層に含有させてもよく、両者を非画像形成層に含有させてもよい。また、画像形成層

が複数層で構成されている場合には、複数のそれぞれの層に含有させてもよい。

### 【0066】

(バインダー)

熱現像感光材料に好適なバインダーとしては、透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、特開2001-330918号公報の段落番号「0069」に記載のものが挙げられる。これらの内、本発明の熱現像感光材料の感光性層に好ましいバインダーはポリビニルアセタール類であり、特に好ましくはポリビニルブチラールである。これらについては詳しく後述する。

また、上塗り層や下塗り層、特に保護層やバックコート層等の非感光層に対しては、より軟化温度の高いポリマーであるセルロースエステル類、特にトリアセチルセルロース、セルロースアセテートブチレート等のポリマーが好ましい。尚、必要に応じて、上記のバインダーは2種以上を組み合わせ用い得る。

バインダーには $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-P=O(OM)_2$ 、 $-O-P=O(OM)_2$ 、 $-N(R)_2$ 、 $-N^+(R)_3$  ( $M$ は水素原子またはアルカリ金属塩基、 $R$ は炭化水素基を表す。)、エポキシ基、 $-SH$ 、 $-CN$ 等から選ばれる少なくとも一つ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをを用いることが好ましく、特に極性基としては $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ が好ましい。このような極性基の量は、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-8}$ モル/gが好ましく、さらに $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル/gが好ましい。

このようなバインダーは、バインダーとして機能するのに効果的な範囲で用いられる。効果的な範囲は当業者が容易に決定し得る。例えば、画像形成層において少なくとも有機銀塩を保持する場合の指標としては、バインダーと有機銀塩との割合は15:1~1:2(質量比)が好ましく、特に8:1~1:1の範囲が好ましい。また、画像形成層のバインダー量としては1.5~6 g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、更に好ましくは1.7~5 g/m<sup>2</sup>である。1.5 g/m<sup>2</sup>未満では未露光部の濃度が大幅に上昇し、使用に耐えない場合がある。

### 【0067】

本発明で用いるバインダーのガラス転移温度( $T_g$ )は、70~105℃であ



ることが好ましい。T<sub>g</sub>は示差走査熱量計で測定して求めることができ、ベースラインと吸熱ピークの傾きとの交点をT<sub>g</sub>とする。本発明におけるT<sub>g</sub>は、ブランドラップ等による「重合体ハンドブック」III-139~179頁(1966年、ワイリーアンドサン社版)に記載の方法で求めたものである。

バインダーが共重合体樹脂である場合のT<sub>g</sub>は下記の式で求められる。

$$T_g(\text{共重合体})(^\circ\text{C}) = v_1 T_{g1} + v_2 T_{g2} + \dots + v_n T_{gn}$$

式中、 $v_1$ 、 $v_2$ 、 $\dots$ 、 $v_n$ は共重合体中の各単量体の質量分率を表し、 $T_{g1}$ 、 $T_{g2}$ 、 $\dots$ 、 $T_{gn}$ は共重合体中の各単量体から得られる単一重合体のT<sub>g</sub>( $^\circ\text{C}$ )を表す。上式に従って計算されたT<sub>g</sub>の精度は $\pm 5^\circ\text{C}$ である。

T<sub>g</sub>が70~105 $^\circ\text{C}$ のバインダーを用いると、画像形成において十分な最高濃度を得ることができ好ましい。

本発明のバインダーとしては、T<sub>g</sub>が70~105 $^\circ\text{C}$ 、数平均分子量が1,000~1,000,000、好ましくは10,000~500,000、重合度が約50~1,000程度のものが好ましく用いられる。

バインダーとしてはエチレン性不飽和モノマーを構成単位として含む重合体または共重合体も好ましく用いられる。これらに重合体、共重合体については、特開2001-330918号公報の段落番号「0069」に記載のものが挙げられる。

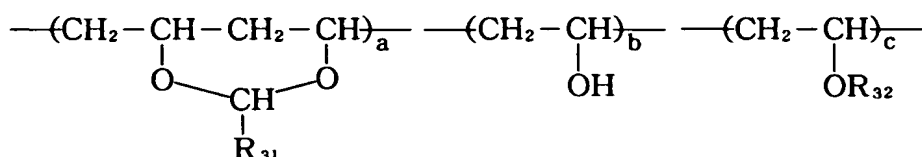
これらの内、特に好ましい例としては、メタクリル酸アルキルエステル類、メタクリル酸アリールエステル類、スチレン類等が挙げられる。このような高分子化合物の中でも、アセタール基を持つ高分子化合物を用いることが好ましい。アセタール基を持つ高分子化合物でも、アセトアセタール構造を持つポリビニルアセタールであることがより好ましく、例えば、米国特許2,358,836号明細書、同3,003,879号明細書、同2,828,204号明細書、英国特許771,155号明細書等に示されるポリビニルアセタールを挙げることができる。

アセタール基を持つ高分子化合物としては、下記一般式(V)で表される化合物が特に好ましい。

【0068】

## 【化 28】

## 一般式 (V)



一般式 (V) において、 $\text{R}_{31}$ は置換もしくは無置換アルキル基、または置換もしくは無置換アリール基を表すが、好ましくはアリール基以外の基である。 $\text{R}_{32}$ は置換もしくは無置換アルキル基、置換もしくは無置換アリール基、 $\text{---C(=O)R}_{33}$ または $\text{---CONHR}_{33}$ を表す。また、 $\text{R}_{33}$ は $\text{R}_{31}$ と同義である。

$\text{R}_{31}$ 、 $\text{R}_{32}$ 、 $\text{R}_{33}$ で表される無置換アルキル基としては炭素原子数1～20のアルキル基が好ましく、特に好ましくは炭素原子数1～6のアルキル基である。これらは直鎖であっても分岐していてもよいが、直鎖のアルキル基が好ましい。このような無置換アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、アミル基、*t*-ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプシル基、オクチル基、*t*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基等の基が挙げられるが、特に好ましくはメチル基もしくはプロピル基である。

無置換アリール基としては炭素原子数6～20のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

また、上記のアルキル基、アリール基に置換基としては、アルキル基（例えば、メチル基、プロピル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、ノニル基、ドデシル基等）、アリール基（例えば、フェニル基等）、ニトロ基、ヒドロキシ基、シアノ基、スルホ基、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基等）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ基等）、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ基等）、スルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド基等）、スルファモイル基（例えば、メチルスルファモイル基等）、ハロゲン原子（例えば、弗素原子、塩素原子、臭素原子等

)、カルボキシル基、カルバモイル基(例えば、メチルカルバモイル基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基等)、スルホニル基(例えば、メチルスルホニル基等)等が挙げられる。置換基を二つ以上有するときはこれらは同じでも異なってもよい。置換アルキル基の総炭素原子数は1~20が好ましく、置換アリール基の総炭素原子数は6~20が好ましい。

#### 【0069】

R<sub>32</sub>としては、-COR<sub>33</sub>(R<sub>33</sub>はアルキル基またはアリール基)、-CONHR<sub>33</sub>(R<sub>33</sub>はアリール基)が好ましい。

a、b、cは各々、繰返し単位の質量をモル%で示した値であり、aは40~86モル%、bは0~30モル%、cは0~60モル%の範囲で、a+b+c=100モル%となる数を表し、特に好ましくは、aが50~86モル%、bが5~25モル%、cが0~40モル%の範囲である。a、b、cの各組成比を持つ各繰返し単位は、それぞれ同一のもののみで構成されても、異なるもので構成されてもよい。

上記一般式(V)で表される高分子化合物は、「酢酸ビニル樹脂」桜田一郎編(高分子化学刊行会、1962年)等に記載の一般的な合成方法で合成することができる。

#### 【0070】

本発明でバインダーに用いることのできるポリウレタン樹脂としては、ポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタン等公知のものが使用できる。また、ポリウレタン分子末端に少なくとも1個ずつ、合計2個以上のヒドロキシル基を有することが好ましい。ヒドロキシル基は、硬化剤であるポリイソシアネートと架橋して3次元の網状構造を形成するので、分子中に多数含むほど好ましい。特に、ヒドロキシル基が分子末端にある方が、硬化剤との反応性が高いので好ましい。ポリウレタンは、分子末端にヒドロキシル基を3個以上有することが好ましく、4個以上有することが特に好ましい。本発明において、ポリウレタン樹脂を用いる場合は、T<sub>g</sub>が70~105℃、破断伸びが100~2000%、破断

応力は  $0.5 \sim 100 \text{ N/mm}^2$  が好ましい。

これらの高分子化合物（ポリマー）は単独で用いてもよいし、2種類以上をブレンドして用いてもよい。

本発明の画像形成層には上記ポリマーを主バインダーとして用いる。ここでいう主バインダーとは、「画像形成層の全バインダーの50質量%以上を上記ポリマーが占めている状態」をいう。従って、全バインダーの50質量%未満の範囲で他のポリマーをブレンドして用いてもよい。これらのポリマーは溶媒に可溶であれば特に制限はない。より好ましくは、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられる。

また、画像形成層に有機性ゲル化剤を含有せしめてもよい。尚、ここでいう有機性ゲル化剤とは、例えば、多価アルコール類のように、有機液体系に添加することにより、その系に降伏値を付与し、系の流動性を消失あるいは低下させる機能を有する化合物をいう。

画像形成層用塗布液は、水性分散されたポリマーラテックスを含有するのも好ましい態様である。この場合、画像形成層用塗布液中の全バインダーの50質量%以上が水性分散されたポリマーラテックスであることが好ましい。また、画像形成層用塗布液がポリマーラテックスを含有する場合、画像形成層用塗布液中の全バインダーの50質量%以上がポリマーラテックスであることが好ましく、更に好ましくは70質量%以上である。

ポリマーラテックスとは、水不溶性の疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、ポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したもの等いずれでもよい。分散粒子の平均粒径は  $1 \sim 50,000 \text{ nm}$  が好ましく、より好ましくは  $5 \sim 1,000 \text{ nm}$  程度の範囲である。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限はなく、広い粒径分布を持つものでも、単分散の粒径分布を持つものでもよい。

本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、通常の均一構造のポリマーラテックス以外、所謂コア／シェル型のラテックスでもよい。この場合、コアとシェルはT<sub>g</sub>を変えると好ましい場合がある。本発明に用いられるポリマーラテ

ックスの最低造膜温度 (MFT) は、 $-30 \sim 90^{\circ}\text{C}$  であることが好ましく、更に好ましくは  $0 \sim 70^{\circ}\text{C}$  程度である。また、最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。

上記造膜助剤は可塑剤とも呼ばれ、ポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物（通常、有機溶媒）であり、例えば、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行、1970）」に記載されている。

#### 【0071】

ポリマーラテックスに用いられるポリマー種としてはアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはこれらの共重合体等がある。ポリマーとしては、直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでも、また、架橋されたポリマーでもよい。また、ポリマーとしては、単一のモノマーが重合した所謂ホモポリマーでもよいし、2種以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合は、ランダムコポリマーでもブロックコポリマーでもよい。ポリマーの分子量は、数平均分子量で、通常、 $5,000 \sim 1,000,000$ 、好ましくは  $10,000 \sim 100,000$  程度である。分子量が小さすぎるものは感光層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは製膜性が悪く、共に好ましくない。

ポリマーラテックスは、 $25^{\circ}\text{C} \cdot 60\% \text{RH}$ （相対湿度）での平衡含水率が  $0.01 \sim 2$  質量%以下のものが好ましく、更に好ましくは、 $0.01 \sim 1$  質量%のものである。平衡含水率の定義と測定法については、例えば、「高分子工学講座14，高分子材料試験法（高分子学会編、地人書館）」等を参考にすることができる。

ポリマーラテックスの具体例としては、メチルメタクリレート／エチルアクリレート／メタクリル酸コポリマー、メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／スチレン／アクリル酸コポリマー、スチレン／ブタジエン／アクリル酸コポリマー、スチレン／ブタジエン／ジビニルベンゼン／メタクリル酸コポリマー、メチルメタクリレート／塩化ビニル／アクリル酸コポリマー、塩化ビニリデン／エチルアクリレート／アクリロニトリル／メタクリル酸コポリマー等

の各ラテックスが挙げられる。これらのポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドして用いてもよい。ポリマーラテックスのポリマー種としては、アクリレートまたはメタクリレート成分の如きカルボン酸成分を0.1～10質量%程度含有するものが好ましい。

更に、必要に応じて全バインダーの50質量%以下の範囲でゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は前記感光層の全バインダーの30質量%以下が好ましい。

### 【0072】

画像形成層用塗布液の調製において、有機銀塩と水性分散されたポリマーラテックスの添加の順序については、いずれを先に添加してもよいし、同時に添加してもよいが、好ましくはポリマーラテックスが後である。

更に、ポリマーラテックス添加前に有機銀塩、更には還元剤が混合されていることが好ましい。また、有機銀塩とポリマーラテックスを混合した後、経時させる温度が低すぎると塗布面状が損なわれ、高すぎるとカブリが上昇する問題があるので、混合後の塗布液は30～65℃で上記時間経時されることが好ましい。更には、35～60℃で経時されることが好ましく、特に35～55℃での経時が好ましい。このように温度を維持するには、塗布液の調液槽等を保温すればよい。

画像形成層用塗布液の塗布は、有機銀塩と水性分散されたポリマーラテックスを混合した後、30分～24時間経過した塗布液を用いるのが好ましく、更に好ましくは、混合した後、60分～12時間経過させることであり、特に好ましくは、120分～10時間経過した塗布液を用いることである。

ここで、「混合した後」とは、有機銀塩と水性分散されたポリマーラテックスを添加し、添加素材が均一に分散された後をいう。

架橋剤を上記バインダーに対し用いることにより、膜付きが良くなり、現像ムラが少なくなることは知られているが、保存時のカブリ抑制や、現像後のプリントアウト銀の生成を抑制する効果もある。

## 【0073】

用いられる架橋剤としては、従来、写真感光材料用として使用されている種々の架橋剤、例えば、特開昭50-96216号公報に記載されるアルデヒド系、エポキシ系、エチレンイミン系、ビニルスルホン系、スルホン酸エステル系、アクリロイル系、カルボジイミド系、シラン化合物系架橋剤が用いられるが、好ましくは、以下に示すイソシアネート系、シラン化合物系、エポキシ系化合物または酸無水物である。

イソシアネート系架橋剤は、イソシアネート基を少なくとも2個有しているイソシアネート類及びその付加体（アダクト体）であり、更に具体的には、脂肪族ジイソシアネート類、環状基を有する脂肪族ジイソシアネート類、ベンゼンジイソシアネート類、ナフタレンジイソシアネート類、ビフェニルイソシアネート類、ジフェニルメタンジイソシアネート類、トリフェニルメタンジイソシアネート類、トリイソシアネート類、テトライソシアネート類、これらのイソシアネート類の付加体及びこれらのイソシアネート類と2価または3価のポリアルコール類との付加体等が挙げられる。具体例として、特開昭56-5535号公報の10～12頁に記載されるイソシアネート化合物を利用することができる。

尚、イソシアネートとポリアルコールの付加体は、特に層間接着を良くし、層の剥離や画像のブレ及び気泡の発生を防止する能力が高い。かかるイソシアネートは、熱現像感光材料のどの部分に置かれてもよい。例えば、支持体中（特に支持体が紙の場合、そのサイズ組成中に含ませることができる。）、感光層、表面保護層、中間層、アンチハレーション層、下引層等の支持体の感光層側の任意の層に添加でき、これらの層の中の1層または2層以上に添加することができる。

また、架橋剤としてはチオイソシアネート系架橋剤も用いることができ、本発明に使用可能なチオイソシアネート系架橋剤としては、上記のイソシアネート類に対応するチオイソシアネート構造を有する化合物も有用である。

上記架橋剤の使用量は、銀1モルに対して、通常、0.001～2モル、好ましくは0.005～0.5モルの範囲である。

## 【0074】

本発明において含有させることができるイソシアネート化合物及びチオイソシ

アネート化合物は、上記の架橋剤として機能する化合物であることが好ましいが、当該官能基を 1 個のみ有する化合物であっても良い結果が得られる。

また、架橋剤としてはシラン化合物も用いることができ、シラン化合物の例としては、特開 2001-264930 号公報に開示されている一般式 (1) から一般式 (3) で表される化合物が挙げられる。

また、本発明において架橋剤としてはエポキシ化合物も用いることができ、エポキシ化合物は、エポキシ基を 1 個以上有するものであればよく、エポキシ基の数、分子量、その他に制限はない。エポキシ基はエーテル結合やイミノ結合を介してグリシジル基として分子内に含有されることが好ましい。また、エポキシ化合物はモノマー、オリゴマー、ポリマー等のいずれであってもよく、分子内に存在するエポキシ基の数は通常 1～10 個程度、好ましくは 2～4 個である。エポキシ化合物がポリマーである場合は、ホモポリマー、コポリマーのいずれであってもよく、その数平均分子量  $M_n$  の特に好ましい範囲は 2,000～20,000 程度である。

また、本発明において架橋剤としては酸無水物も用いることができ、用いることができる酸無水物は、下記の構造式で示される酸無水物基を少なくとも 1 個有する化合物である。このような酸無水基は 1 個以上有すればよく、酸無水基の数、分子量、その他に制限はない。



上記のエポキシ化合物や酸無水物は、1 種のみを用いても 2 種以上を併用してもよい。その添加量は特に制限はないが、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$  モル/ $m^2$  の範囲が好ましく、より好ましくは  $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$  モル/ $m^2$  の範囲である。このエポキシ化合物や酸無水物は、感光層、表面保護層、中間層、アンチハレーション層、下引層等の支持体の感光層側の任意の層に添加でき、これらの層の中の 1 層または 2 層以上に添加することができる。

#### 【0075】

(省銀化剤)

本発明では、省銀化剤を使用することにより、本発明の効果を更に高めることができる。本発明に使用される省銀化剤とは、一定の銀画像濃度を得るために必



要な銀量を低減化し得る化合物をいう。この銀を低減化する機能の作用機構は種々考えられるが、現像銀の被覆力を向上させる機能を有する化合物が好ましい。ここで、現像銀の被覆力とは、銀の単位量当たりの光学濃度をいう。

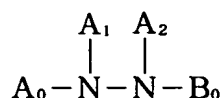
省銀化剤としては、下記の一般式 (H) で表されるヒドラジン誘導体化合物、一般式 (G) で表されるビニル化合物及び一般式 (P) で表される 4 級オニウム化合物、シラン化合物が好ましい例として挙げられる。

まず、一般式 (H) で表されるヒドラジン誘導体化合物について説明する。

【0076】

【化29】

一般式 (H)



【0077】

上記一般式 (H) において、 $A_0$  はそれぞれ置換基を有してもよい脂肪族基、芳香族基、複素環基または  $-G_0-D_0$  基を表す。ここで、 $G_0$  は  $-CO-$ 、 $-COCO-$ 、 $-CS-$ 、 $-C(=NG_1D_1)-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$  または  $-P(O)(G_1D_1)-$  を表し、 $G_1$  は単なる結合手、 $-O-$ 、 $-S-$  または  $-N(D_1)-$  を表し、 $D_1$  は脂肪族基、芳香族基、複素環基または水素原子を表す。分子内に複数の  $D_1$  が存在する場合、それらは同じでも異なってもよい。 $D_0$  は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、アルキルチオ基またはアリールチオ基を表す。 $B_0$  はブロッキング基を表し、 $A_1$  及び  $A_2$  は共に水素原子、または一方が水素原子、他方がアシル基、スルホニル基またはオキサリル基を表す。

$D_0$  としては、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等が好ましい。

$A_0$  で表される脂肪族基は、好ましくは炭素原子数 1 ~ 30 の脂肪族基であり、特に炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖、分岐または環状のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベ

ンジル基が挙げられ、これらは更に適当な置換基（アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホキシ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アシルアミノ基、ウレイド基等）で置換されてもよい。

A<sub>0</sub>で表される芳香族基は、単環または縮合環のアリール基が好ましく、例えば、ベンゼン環またはナフタレン環が挙げられる。

A<sub>0</sub>で表される複素環基としては単環または縮合環で窒素、硫黄、酸素原子から選ばれる少なくとも一つのヘテロ原子を含む複素環基が好ましく、例えば、ピロリジン環、イミダゾール環、テトラヒドロフラン環、モルホリン環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、チオフェン環、フラン環からの基が挙げられる。

A<sub>0</sub>で表される-G<sub>0</sub>-D<sub>0</sub>基において、G<sub>0</sub>は-CO-、-COCO-、-CS-、-C(=NG<sub>1</sub>D<sub>1</sub>)-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-または-P(O)(G<sub>1</sub>D<sub>1</sub>)-を表すが、好ましいG<sub>0</sub>としては-CO-、-COCO-基が挙げられる。

また、D<sub>0</sub>は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表すが、D<sub>0</sub>としては水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等が好ましい。

A<sub>0</sub>で表される芳香族基、複素環基及び-G<sub>0</sub>-D<sub>0</sub>基は置換基を有していてもよい。A<sub>0</sub>として、特に好ましいものはアリール基及び-G<sub>0</sub>-D<sub>0</sub>基である。

### 【0078】

A<sub>0</sub>は耐拡散基またはハロゲン化銀への吸着促進基を、少なくとも一つ含むことが好ましい。耐拡散基としては、カプラー等の不動性写真用添加剤にて常用されるバラスト基が好ましく、該バラスト基としては、写真的に不活性であるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基等が挙げられ、置換基部分の炭素原子数の合計は8以上であることが好ましい。

ハロゲン化銀への吸着促進基としては、チオ尿素、チオウレタン基、メルカプト基、チオエーテル基、チオン基、複素環基、チオアミド複素環基、メルカプト複素環基または特開昭64-90439号公報に記載の吸着促進基等が挙げられ

る。

$B_0$ で表されるブロッキング基は、好ましくは $-G_0-D_0$ 基である。

$A_1$ 及び $A_2$ は、共に水素原子、または一方が水素原子で他方はアシル基（例えば、アセチル基、トリフルオロアセチル基、ベンゾイル基等）、スルホニル基（例えば、メタンスルホニル基、トルエンスルホニル基等）またはオキザリル基（エトキザリル等）を表す。

#### 【0079】

これら一般式（H）で表される化合物は、公知の方法により容易に合成することができる。例えば、米国特許5,464,738号明細書、同5,496,695号明細書を参考にして合成できる。

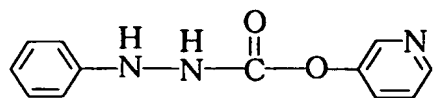
その他に好ましく用いることのできるヒドラジン誘導体は、米国特許5,545,505号明細書のカラム11～20に記載の化合物H-1～H-29、米国特許5,464,738号明細書のカラム9～11に記載の化合物1～12、特開2001-27790号公報の段落番号「0042」～「0052」に記載の化合物H-1-1～H-1-28、H-2-1～H-2-9、H-3-1～H-3-12、H-4-1～H-4-21、H-5-1～H-5-5が挙げられる。これらのヒドラジン誘導体は公知の方法で合成することができる。

以下に、好ましく使用される一般式（H）で表されるヒドラジン誘導体の代表例を示すが、これらの化合物に限定されない。

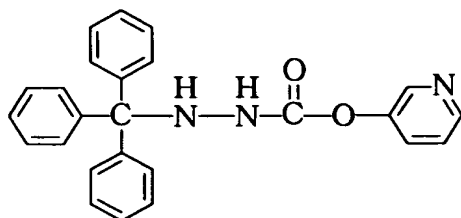
#### 【0080】

## 【化 30】

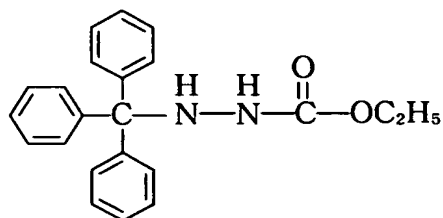
H-1



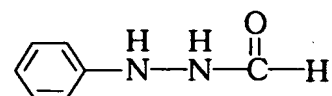
H-2



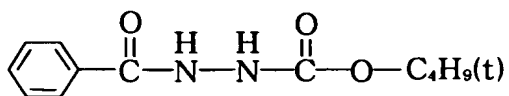
H-3



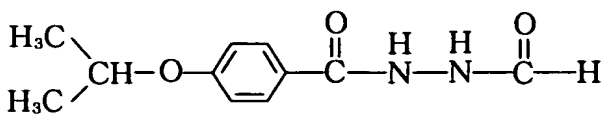
H-4



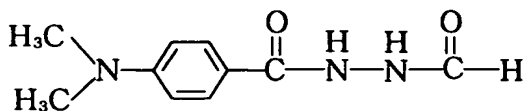
H-5



H-6



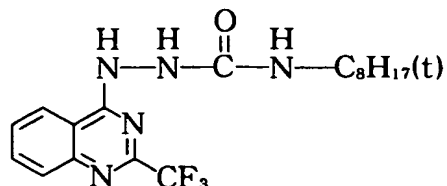
H-7



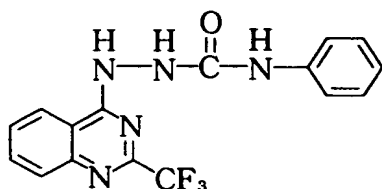
## 【0081】

## 【化 3 1】

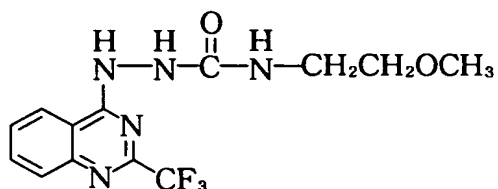
H-8



H-9



H-10

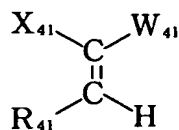


次に、一般式 (G) で表されるビニル化合物について説明する。

## 【0082】

## 【化 3 2】

一般式 (G)



上記一般式 (G) において、 $\text{X}_{41}$  と  $\text{R}_{41}$  はシスの形で表示してあるが、 $\text{X}_{41}$  と  $\text{R}_{41}$  がトランスの形も一般式 (G) に含まれる。このことは化合物例の構造表示においても同様である。

一般式 (G) において、 $\text{X}_{41}$  は電子吸引性基を表し、 $\text{W}_{41}$  は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、ハロゲン原子、ア

シル基、チオアシル基、オキサリル基、オキシオキサリル基、チオオキサリル基、オキサモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルフィニル基、チオスルフィニル基、スルファモイル基、オキシスルフィニル基、チオスルフィニル基、スルフィナモイル基、ホスホリル基、ニトロ基、イミノ基、N-カルボニルイミノ基、N-スルホニルイミノ基、ジシアノエチレン基、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ピリリウム基を表す。

R<sub>41</sub>はハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、アルケニルオキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アミノカルボニルオキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、アルケニルチオ基、アシルチオ基、アルコキシカルボニルチオ基、アミノカルボニルチオ基、ヒドロキシル基またはメルカプト基の有機または無機塩（ナトリウム塩、カリウム塩、銀塩等）、アミノ基、アルキルアミノ基、環状アミノ基（ピロリジノ等）、アシルアミノ基、オキシカルボニルアミノ基、複素環基（5～6員の含窒素複素環、例えば、ベンゾトリアゾリル、イミダゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル等）、ウレイド基、スルホンアミド基を表す。

### 【0083】

X<sub>41</sub>とW<sub>41</sub>、X<sub>41</sub>とR<sub>41</sub>は、それぞれ互いに結合して環を形成するものであってもよい。X<sub>41</sub>とW<sub>41</sub>とで形成する環としては、例えば、ピラゾロン環、ピラゾリジノン環、シクロペントンジオン環、 $\beta$ -ケトラクトン環、 $\beta$ -ケトラクタム環等が挙げられる。

X<sub>41</sub>が表す電子吸引性基とは、置換基定数 $\sigma_p$ が正の値を取り得る置換基のことである。具体的には、置換アルキル基（例えば、ハロゲン置換アルキル等）、置換アルケニル基（例えば、シアノビニル基等）、置換・未置換のアルキニル基（例えば、トリフルオロメチルアセチレニル基、シアノアセチレニル基等）、置換アリール基（例えば、シアノフェニル基等）、置換・未置換の複素環基（例えば、ピリジル基、トリアジニル基、ベンゾオキサゾリル基等）、ハロゲン原子、シアノ基、アシル基（例えば、アセチル基、トリフルオロアセチル基、ホルミル

基等)、チオアセチル基(例えば、チオアセチル基、チオホルミル基等)、オキサリル基(例えば、メチルオキサリル基等)、オキシオキサリル基(エトキサリル基等)、チオオキサリル基(例えば、エチルチオオキサリル基等)、オキサモイル基(例えば、メチルオキサモイル基等)、オキシカルボニル基(例えば、エトキシカルボニル基等)、カルボキシル基、チオカルボニル基(例えば、エチルチオカルボニル基等)、カルバモイル基、チオカルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルホニル基(例えば、エトキシスルホニル基等)、チオスルホニル基(例えば、エチルチオスルホニル基等)、スルファモイル基、オキシスルフィニル基(例えば、メトキシスルフィニル基等)、チオスルフィニル基(例えば、メチルチオスルフィニル基等)、スルフィナモイル基、ホスホリル基、ニトロ基、イミノ基、N-カルボニルイミノ基(例えば、N-アセチルイミノ基等)、N-スルホニルイミノ基(例えば、N-メタンスルホニルイミノ基等)、ジシアノエチレン基、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ピリリウム基、インモニウム基が挙げられるが、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、インモニウム基等が環を形成した複素環状のものも含まれる。 $\sigma p$  値として 0.30 以上の置換基が特に好ましい。

$W_{41}$  が表すアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基等が、アルケニル基としては、例えば、ビニル基、ハロゲン置換ビニル基、シアノビニル基等が、アルキニル基としては、例えば、アセチレニル基、シアノアセチレニル基等が、アリール基としては、例えば、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、ペンタフルオロフェニル基等が、複素環基としては、例えば、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジニル基、スクシンイミド基、テトラゾリル基、トリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基等が挙げられる。 $W_{41}$  としては  $\sigma p$  値が正の電子吸引性基が好ましく、更にはその値が 0.30 以上のものが好ましい。

#### 【0084】

上記  $R_{41}$  として好ましいものは、ヒドロキシル基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基またはメルカプト基の有機または無機塩、複素環基であり、更に好ましくは、ヒドロキシル基、アルコキシ

基、ヒドロキシル基またはメルカプト基の有機または無機塩、複素環基であり、特に好ましくはヒドロキシル基またはメルカプト基の有機または無機塩である。

一般式 (G) の化合物の具体例としては、米国特許 5, 545, 515 号明細書のカラム 13 ~ 14 に記載の化合物 CN-01 ~ CN-13、米国特許 5, 635, 339 号明細書のカラム 10 に記載の化合物 HET-01 ~ HET-02、米国特許 5, 654, 130 号明細書のカラム 9 ~ 10 に記載の化合物 MA-01 ~ MA-07 の化合物、米国特許 5, 705, 324 号明細書のカラム 9 ~ 10 に記載の化合物 IS-01 ~ IS-04、特開 2001-125224 号公報の段落番号「0043」~「0088」に記載の化合物 1-1 ~ 218-2 等が挙げられる。

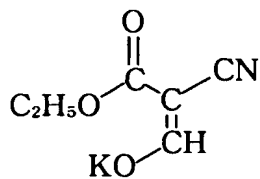
以下に、好ましく使用される一般式 (G) で表されるビニル化合物を示すが、これらの化合物に限定されるものではない。

【0085】

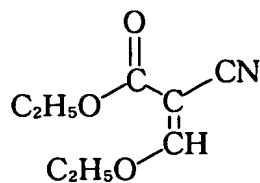


## 【化 3 3】

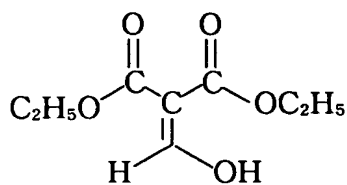
A1



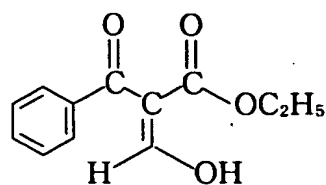
A2



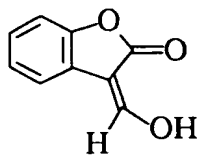
A3



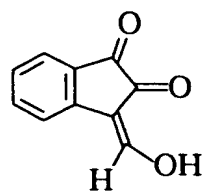
A3



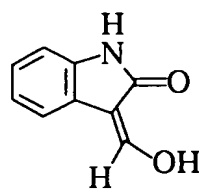
A5



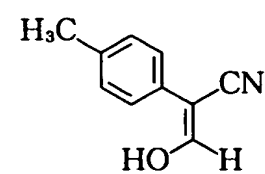
A6



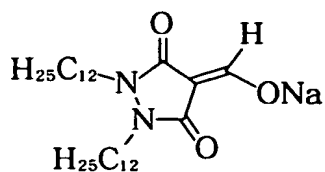
A7



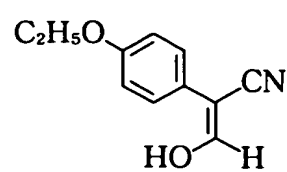
A8



A9



A10

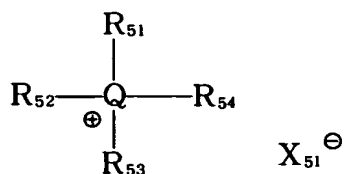


次に、一般式 (P) で表されるオニウム化合物について説明する。

【0086】

## 【化 3 4】

## 一般式 (P)



上記一般式 (P) において、Q は窒素原子または燐原子を表し、R<sub>51</sub>、R<sub>52</sub>、R<sub>53</sub>、R<sub>54</sub> は、各々水素原子または置換基を表し、X<sub>51</sub><sup>-</sup> はアニオンを表す。尚、R<sub>51</sub>～R<sub>54</sub> は互いに連結して環を形成するものであってもよい。

一般式 (P) において、R<sub>51</sub>～R<sub>54</sub> で表される置換基としては、例えば、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等）、アルケニル基（例えば、アリル基、ブテニル基等）、アルキニル基（例えば、プロパルギル基、ブチニル基等）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基等）、複素環基（例えば、ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリニル基、ピリジル基、フリル基、チエニル基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロチエニル基、スルホラニル基等）、アミノ基等が挙げられる。

R<sub>51</sub>～R<sub>54</sub> が互いに連結して形成される環としては、例えば、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、キヌクリジン環、ピリジン環、ピロール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環等が挙げられる。

R<sub>51</sub>～R<sub>54</sub> で表される基は、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、スルホ基、アルキル基、アリール基等の置換基を有してもよい。

R<sub>51</sub>、R<sub>52</sub>、R<sub>53</sub>、R<sub>54</sub> としては、水素原子及びアルキル基が好ましい。

X<sub>51</sub><sup>-</sup> で表されるアニオンとしては、ハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン等の無機及び有機のアニオンが挙げられる。

上記 4 級オニウム化合物は公知の方法に従って容易に合成でき、例えば、テトラゾリウム化合物は Chemical Reviews vol. 55 335～483 頁に記載の方法を参考にできる。

## 【0087】

次に、シラン化合物について説明する。

シラン化合物の具体例としては特開 2003-5324 号公報の段落番号「0027」～「0029」に記載の化合物 A1～A33 に示されるような一級または二級アミノ基を 2 個以上有するアルコキシシラン化合物或いはその塩が挙げられる。

上記省銀化剤の添加量は、有機銀塩 1 モルに対し  $1 \times 10^{-5}$ ～1 モルが好ましく、さらに好ましくは  $1 \times 10^{-4}$ ～ $5 \times 10^{-1}$  モルである。

(画像安定化剤)

次に、本発明の熱現像感光材料に使用できる画像安定化剤について説明する。

本発明の熱現像感光材料の還元剤としては、主にビスフェノール類やスルホンアミドフェノール類のようなプロトンを持った還元剤が用いられるので、これらの水素を引き抜くことができる活性種を発生することにより、還元剤を不活性化できる化合物を含有させることにより画像を安定化することができる。これら化合物として好適に用いられる化合物は、無色の光酸化性物質として、露光時にフリーラジカルを反応活性種として生成可能な化合物である。

これらの機能を有する化合物であれば如何なる化合物でも用いることができるが、複数の原子から成る有機フリーラジカルが好ましい。かかる機能を有し、かつ熱現像感光材料に格別の弊害を生じることのない化合物であれば如何なる構造を持った化合物でもよい。また、これらのフリーラジカルを発生する化合物としては、発生するフリーラジカルに、還元剤と反応し不活性化するのに十分な時間接触できる位の安定性を持たせるために、炭素環式または複素環式の芳香族基を有するものが好ましい。

## 【0088】

これらの化合物の代表的なものとして、ビイミダゾリル化合物、ヨードニウム化合物を挙げることができる。

これらのビイミダゾリル化合物、ヨードニウム化合物の添加量は 0.001～0.1 モル/ $\text{m}^2$ 、好ましくは、0.005～0.05 モル/ $\text{m}^2$  の範囲である。尚、当該化合物は、本発明の感光材料の如何なる構成層中にも含有させ得るが、

還元剤の近傍に含有させることが好ましい。

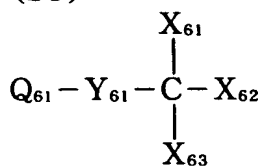
また、カブリ防止剤及び画像安定化剤として、ハロゲン原子を活性種として放出できる化合物も多くのもが知られており、これらを用いることができる。

これらの活性ハロゲン原子を生成する化合物としては、以下に挙げる一般式 (S T) で表される化合物がある。

【0089】

【化35】

一般式 (ST)



一般式 (S T) にいて、 $\text{Q}_{61}$  はアリール基または複素環基を表す。 $\text{X}_{61}$ 、 $\text{X}_{62}$ 、 $\text{X}_{63}$  は各々水素原子、ハロゲン原子、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基またはアリール基を表すが、少なくとも一つはハロゲン原子である。 $\text{Y}_{61}$  は  $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$  または  $-\text{SO}_2-$  を表す。

$\text{Q}_{61}$  で表されるアリール基は、単環のものでも、縮環したものでもよく、好ましくは炭素原子数 6 ～ 30 の単環または 2 環のアリール基 (例えば、フェニル基、ナフチル基等) であり、より好ましくはフェニル基、ナフチル基であり、更に好ましくはフェニル基である。

$\text{Q}_{61}$  で表される複素環基は、好ましくは、N、O または S の少なくとも一つの原子を含む 3 ～ 10 員の飽和もしくは不飽和の複素環基であり、これらは単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成していてもよい。複素環基として好ましくは、縮合環を有してもよい 5 ～ 6 員の不飽和複素環基であり、より好ましくは縮合環を有していてもよい 5 ～ 6 員の芳香族複素環基である。更に好ましくは窒素原子を含む縮合環を有していてもよい 5 ～ 6 員の芳香族複素環基であり、特に好ましくは窒素原子を 1 ～ 4 原子含む縮合環を有してもよい 5 ～ 6 員の芳香族複素環基である。

このような複素環基として好ましくは、特開 2002-287299 号公報の段落番号「0268」に記載のものが挙げられるが、更に好ましくはイミダゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、チアジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、テトラゾール、チアゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾールの基であり、特に好ましくはピリジン、チアジアゾール、キノリン、ベンゾチアゾールの基である。

### 【0090】

Q<sub>51</sub>で表されるアリール基及び複素環基は、 $-Y_{61}-C(X_{61})(X_{62})(X_{63})$  の他に置換基を有してもよく、該置換基として好ましくは、特開 2002-287299 号公報の段落番号「0269」に記載のものが挙げられ、更に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、複素環基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子である。

X<sub>61</sub>、X<sub>62</sub>及びX<sub>63</sub>は、好ましくはハロゲン原子、ハロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、複素環基であり、より好ましくはハロゲン原子、ハロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。ハロゲン原子の中でも好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

Y<sub>61</sub>は $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ を表すが、好ましくは $-SO_2-$ である。

これらの化合物の添加量は、実質的にハロゲン化銀の生成によるプリントアウト銀の増加が問題にならない範囲が好ましく、活性ハロゲンラジカルを生成しない化合物（脂肪酸銀等）に対する比率（質量）で、最大 150% 以下、更に好ましくは 100% 以下であることが好ましい。これらの活性ハロゲン原子を生成する化合物の具体例として、特開 2002-169249 号公報の段落番号「00

86」～「0087」に記載される化合物(III-1)～(III-23)を挙げる  
ことができる。

### 【0091】

(カブリ防止剤)

本発明の熱現像感光材料においてはカブリ防止剤を使用することができる。これら好ましいカブリ防止剤としては、例えば、特開平8-314059号公報の段落番号「0012」に記載の化合物例a～j、特開平7-209797号公報の段落番号「0028」に記載のチオスルホネートエステルA～K、特開昭55-140833号公報の14頁からに記載の化合物例(1)～(44)、特開2001-13627号公報の段落番号「0063」に記載の化合物(I-1)～(I-6)、同段落番号「0066」に記載の(C-1)～(C-3)、特開2002-90937号公報の段落番号「0027」に記載の化合物(III-1)～(III-108)、ビニルスルホン類及び／または $\beta$ -ハロスルホン類の化合物としては特開平6-208192号公報の段落番号「0013」に記載の化合物VS-1～VS-7、化合物HS-1～HS-5、スルホニルベンゾトリアゾール化合物としては特開2000-330235号公報に記載のKS-1～KS-8の化合物、置換されたプロペンニトリル化合物としては特表2000-515995号公報に記載のPR-01～PR-08等を挙げるができる。

上記カブリ防止剤は、一般に銀1モルに対して少なくとも0.001モル用いる。通常、その範囲は銀1モルに対してカブリ防止剤0.01～5モル、好ましくは0.02～0.6モルである。

尚、上記化合物の他に、熱現像感光材料中には、従来カブリ防止剤として知られている化合物が含まれてもよいが、上記の化合物と同様な反応活性種を生成することができる化合物であっても、カブリ防止機構が異なる化合物であってもよい。これらカブリ防止剤としては、例えば、米国特許3,589,903号明細書、同4,546,075号明細書、同4,452,885号明細書、特開昭59-57234号公報、米国特許3,874,946号明細書、同4,756,999号明細書、特開平9-288328号公報、同9-90550号公報等に記載される化合物が挙げられる。更に、その他のカブリ防止剤としては、米国特

許 5, 028, 523 号明細書及び欧州特許 600, 587 号明細書、同 605, 981 号明細書、同 631, 176 号明細書等の開示される化合物が挙げられる。

### 【0092】

本発明に用いる還元剤が芳香族性の水酸基 ( $-OH$ ) を有する場合、特にビスフェノール類の場合には、これらの基と水素結合を形成することが可能な基を有する非還元性の化合物を併用することが好ましい。特に好ましい水素結合性の化合物の具体例としては、例えば、特開 2002-90937 号公報の段落番号「0061」～「0064」に記載の化合物 (II-1) ～ (II-40) が挙げられる。

熱現像感光材料は、熱現像処理にて写真画像を形成するもので、必要に応じて銀の色調を調整する色調剤を、通常、(有機) バインダーマトリックス中に分散した状態で含有することが好ましい。

本発明に用いられる好適な色調剤の例は、RD 17029 号、米国特許 4, 123, 282 号明細書、同 3, 994, 732 号明細書、同 3, 846, 136 号明細書及び同 4, 021, 249 号明細書に開示されており、例えば以下のものがある。

イミド類 (スクシンイミド、フタルイミド、ナフタールイミド、N-ヒドロキシ-1, 8-ナフタールイミド等) ; メルカプタン類 (3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール等) ; フタラジノン誘導体またはこれらの誘導体の金属塩 (フタラジノン、4-(1-ナフチル) フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5, 7-ジメチルオキシフタラジノン、2, 3-ジヒドロ-1, 4-フタラジンジオン等) ; フタラジンとフタル酸類 (フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸) の組合せ; フタラジンとマレイン酸無水物、及びフタル酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸または o-フェニレン酸誘導体及びその無水物 (フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸無水物) から選択される少なくとも一つの化合物との組合せ等。

特に好ましい色調剤としては、フタラジノンまたはフタラジンとフタル酸類、

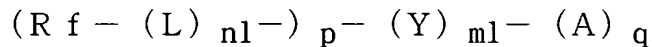
フタル酸無水物類の組合せである。

### 【0093】

(弗素系界面活性剤)

本発明では、熱現像処理装置でのフィルム搬送性や環境適性（生体内への蓄積性）を改良するために、一般式（SF）で表される弗素系界面活性剤が好ましく用いられる。

一般式（SF）



〔式中、Rfは弗素原子を有する置換基を表し、Lは弗素原子を有しない2価の連結基を表し、Yは弗素原子を有しない（p+q）価の連結基を表し、Aはアニオン基またはアニオン塩基を表す。m<sub>1</sub>、n<sub>1</sub>は各々0または1の整数を表し、p及びqは各々1～3の整数を表す。ただし、qが1のとき、n<sub>1</sub>とm<sub>1</sub>は同時に0とはならない。〕

一般式（SF）において、Rfで表される弗素原子を含有する置換基としては、例えば、弗素原子で置換された炭素原子数1～25のアルキル基（例えば、弗素原子で置換されたメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、オクタデシル基等）または弗素原子で置換されたアルケニル基（例えば、弗素原子で置換されたプロペニル基、ブテニル基、ノネニル基、ドデセニル基等）等が挙げられる。

Lで表される弗素原子を有しない2価の連結基としては、例えば、アルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、ブチレン基等）、アルキレンオキシ基（例えば、メチレンオキシ基、エチレンオキシ基、ブチレンオキシ基等）、オキシアルキレン基（例えば、オキシメチレン基、オキシエチレン基、オキシブチレン基等）、オキシアルキレンオキシ基（例えば、オキシメチレンオキシ基、オキシエチレンオキシ基、オキシエチレンオキシエチレンオキシ基等）、フェニレン基、オキシフェニレン基、フェニレンオキシ基、オキシフェニレンオキシ基または、これらの基を組み合わせた基等が挙げられる。

Aで表されるアニオン基またはアニオン塩基としては、例えば、カルボン酸基またはその塩基（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩及びリチウム塩）、スルホ



ン酸基またはその塩基（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩及びリチウム塩）及びリン酸基またはその塩基（例えば、ナトリウム塩及びカリウム塩）等が挙げられる。

Yで表される弗素原子を有しない ( $p + q$ ) 価、好ましくは2～4価の連結基としては、例えば、弗素原子を有しない ( $p + q$ ) 価、好ましくは2～4価の連結基で炭素原子または窒素原子を中心にして構成される原子群が挙げられる。 $n_1$ は0または1の整数を表すが、1であるのが好ましい。

#### 【0094】

一般式 (SF) で表される弗素系界面活性剤は、弗素原子を導入した炭素原子数1～25のアルキル化合物（例えば、トリフロロメチル基、ペンタフロロエチル基、パーフロロブチル基、パーフロロオクチル基及びパーフロロオクタデシル基等を有する化合物）、アルケニル化合物（例えば、パーフロロヘキセニル基、パーフロロノネニル基等を有する化合物）と、それぞれ弗素原子を導入していない3～6価のアルカノール化合物、水酸基を3～4個有する芳香族化合物またはヘテロ化合物との付加反応、縮合反応によって得られた化合物（一部Rf化されたアルカノール化合物）に硫酸エステル化等によりアニオン基 (A) を導入することにより得られる。

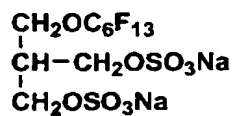
上記3～6価のアルカノール化合物としては、例えば、グリセリン、ペンタエリスリトール、2-メチル-2-ヒドロキシメチル1,3-プロパンジオール、2,4-ジヒドロキシ-3-ヒドロキシメチルペンテン、1,2,6-ヘキサントリオール、1,1,1-トリス（ヒドロキシメチル）プロパン、2,2-ビス（ブタノール）-3、脂肪族トリオール、テトラメチロールメタン、D-ソルビトール、キシリトール、D-マンニトール等が挙げられる。また、上記水酸基を3～4個有する芳香族化合物及びヘテロ化合物としては、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、2,4,6-トリヒドロキシピリジン等が挙げられる。

以下に、一般式 (SF) で表される弗素系界面活性剤の好ましい具体的化合物例を示すが、これらの化合物に限定されるものではない。

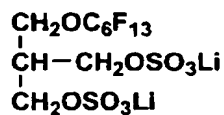
#### 【0095】

【化 36】

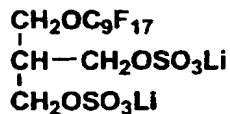
SF-1



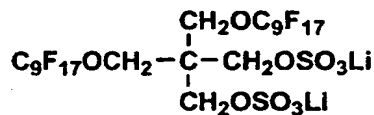
SF-2



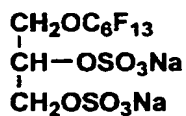
SF-3



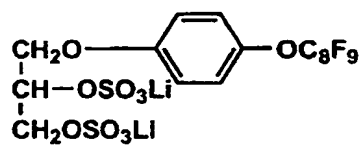
SF-4



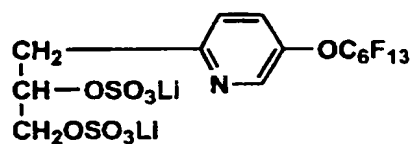
SF-5



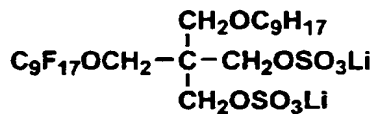
SF-6



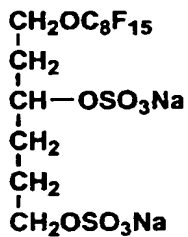
SF-7



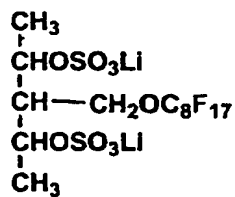
SF-8



SF-9



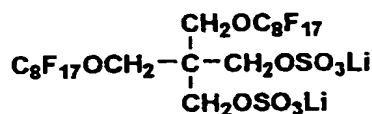
SF-10



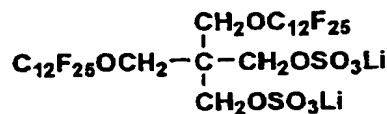
【0096】

## 【化 37】

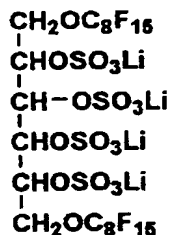
SF-11



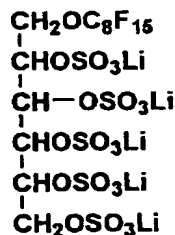
SF-12



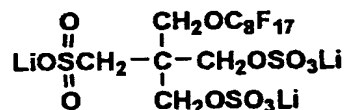
SF-13



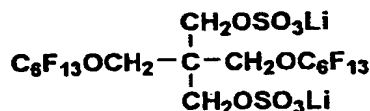
SF-14



SF-15



SF-16



SF-17



SF-18



## 【0097】

これらの弗素系界面活性剤を塗布液に添加するには、公知の添加法を用いることができる。即ち、メタノールやエタノール等のアルコール類、メチルエチルケトンやアセトン等のケトン類、ジメチルスルホキシドやジメチルホルムアミド等の極性溶媒等に溶解して添加することができる。また、サンドミル分散やジェットミル分散、超音波分散やホモジナイザ分散により  $1\ \mu\text{m}$  以下の微粒子にして、水や有機溶媒に分散して添加することもできる。微粒子分散技術については多くの技術が開示されているが、これらに準じて分散することができる。

一般式 (SF) で表される弗素系界面活性剤は、最外層の保護層に添加することが好ましい。その添加量は  $1\text{m}^2$  当たり  $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-1}$  モルが好ましく、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$  モルが特に好ましい。前者の範囲未満では帯電特性が得られず、前者の範囲を超えると湿度依存性が大きく、高湿下の保存性が劣

化する。

### 【0098】

#### (表面層)

本発明の熱現像感光材料は、支持体を挟んで画像形成層側の最表面の十点平均粗さ ( $R_z(E)$ ) と支持体を挟んで画像形成層と反対側の最表面の十点平均粗さ ( $R_z(B)$ ) とするとき  $R_z(E)/R_z(B)$  の値が 0.1 以上 0.7 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.2 以上 0.6 以下であり、特に好ましくは 0.3 以上 0.5 以下である。 $R_z(E)/R_z(B)$  の値をこの範囲とすることで熱現像時の濃度ムラを改良することができる。また画像形成層を有する側の最表面に含まれるマット剤の最大の平均粒径をもつマット剤の平均粒径を  $L_e$  ( $\mu m$ )、バックコート層を有する側の最表面に含まれるマット剤の最大の平均粒径をもつマット剤の平均粒径を  $L_b$  ( $\mu m$ ) とする時  $L_b/L_e$  が 2.0 以上 10 以下であることが好ましく、3.0 以上 4.5 以下であることがより好ましい。 $L_b/L_e$  をこの範囲とすることで熱現像時の濃度ムラを改良することができる。

上記の十点平均粗さ ( $R_z$ ) は、下記の J I S 表面粗さ (B 0 6 0 1) により定義される。十点平均粗さ ( $R_z$ ) とは断面曲線から基準長さだけぬきとった部分において、平均線に平行、かつ、断面曲線を横切らない直線から縦倍率の方向に測定した最高から 5 番目までの山頂の標高の平均値と最深から 5 番目までの谷底の標高の平均値との差をマイクロメートル ( $\mu m$ ) で表したものをいう。中心線平均表面粗さ ( $R_a$ ) の測定方法としては、25℃、65%RH 環境下で測定試料同士が重ね合わされない条件で 24 時間調湿したのち、該環境下で測定した。ここで示す重ね合わされない条件とはたとえばフィルムエッジ部分を高くした状態で巻き取る方法やフィルムとフィルムの間に紙をはさんで重ねる方法、厚紙等で枠を作製しその四隅を固定する方法のいずれかである。用いることのできる測定装置としては、例えば、WYKO 社製 R S T P L U S 非接触三次元微小表面形状測定システム等を挙げることができる。

感光材料の表面と裏面の十点平均粗さを上記した範囲とするためには、用いるマット剤の種類と平均粒径と添加量、およびマット剤の分散条件、塗布時の乾燥

条件をコントロールすることで容易に調整することができる。本発明においては、熱現像感光材料の表面層に（画像形成層側、又、支持体を挟み画像形成層の反対側に非感光層を設けた場合にも）、本発明の目的、又、表面粗さをコントロールする等のために、マット剤として有機又は無機の粉末を用いることが好ましい。用いられる粉末としては、モース硬度が5以上の粉末を用いることが好ましい。

粉末としては、公知の無機質粉末や有機質粉末を適宜選択して使用することができる。無機質粉末としては、例えば、酸化チタン、窒化硼素、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、酸化セリウム、コランダム、人造ダイヤモンド、ガーネット、マイカ、珪石、窒化珪素、炭化珪素等を挙げることができ、有機質粉末としては、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、テフロン（R）等の粉末を挙げることができる。これらの中でも好ましいのは、 $\text{SiO}_2$ 、酸化チタン、硫酸バリウム、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、マイカ等の無機粉末等であり、その中でも、 $\text{SiO}_2$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が好ましく、特に好ましいのは $\text{SiO}_2$ である。

本発明においてマット剤は、前記粉末をSi化合物またはAl化合物により表面処理したものが好ましい。かかる表面処理のなされた粉末を用いると最上層の表面状態を良好にすることができる。Si化合物またはAl化合物は、前記粉末に対してSiが0.1～10質量%、Alが0.1～10質量%であるのが好ましく、より好ましくはSiが0.1～5質量%、Alが0.1～5質量%であり、Siが0.1～2質量%、Alが0.1～2質量%であるのが特に好ましい。また、Si、Alの質量比が $(\text{Si}/\text{Al}) < 1$ であるのがよい。表面処理は特開平2-83219号公報に記載された方法により行うことができる。尚、本発明における粉末の平均粒径とは、球状粉末においてはその直径を、針状粉末においてはその平均長軸長を、板状粉末においてはその板状面の最大の対角線の長さを電子顕微鏡による測定し、これを粒径とした平均をいう。

上記有機質粉末または無機質粉末は、平均粒径が0.5～10  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、更に好ましくは1.0～8.0  $\mu\text{m}$ である。

【0099】

感光層側の最外層に含まれる有機質粉末または無機質粉末の平均粒径は、通常  $0.5 \sim 8.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $1.0 \sim 6.0 \mu\text{m}$  であり、より好ましくは  $2.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$  である。添加量は、最外層に用いられるバインダー量（硬化剤を含む。）に対して、通常  $1.0 \sim 20$  質量%であり、好ましくは  $2.0 \sim 15$  質量%であり、より好ましくは  $3.0 \sim 10$  質量%である。

支持体を挟んで感光層側とは反対側の最外層に含まれる有機質粉末または無機質粉末の平均粒径は、通常  $2.0 \sim 15.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $3.0 \sim 12.0 \mu\text{m}$  であり、より好ましくは  $4.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$  である。添加量は、最外層に用いられるバインダー量（硬化剤を含む。）に対して、通常  $0.2 \sim 10$  質量%であり、好ましくは  $0.4 \sim 7$  質量%であり、より好ましくは  $0.6 \sim 5$  質量%である。

また、これら粉末の粒子サイズ分布の変動係数は  $50\%$  以下であることが好ましく、更に好ましくは  $40\%$  以下であり、特に好ましくは  $30\%$  以下である。ここで、粒子サイズ分布の変動係数は、下記の式で表される値である。

$$\{ (\text{粒径分布の標準偏差}) / (\text{粒径の平均値}) \} \times 100$$

表面層への有機質粉末または無機質粉末の添加は、予め塗布液中に分散させて塗布する方法を用いても、塗布液を塗布した後、乾燥が終了する以前に有機質粉末または無機質粉末を噴霧する方法を用いてもよい。また、複数の種類の粉末を添加する場合は、両方の方法を併用してもよい。

#### 【0100】

（支持体）

熱現像感光材料の支持体の素材としては、各種高分子材料、ガラス、ウール布、コットン布、紙、金属（アルミニウム等）等が挙げられる。熱現像感光材料を情報記録材料として用いる場合、その取扱い上から、支持体は可撓性のあるシートまたはロールに加工できるものが好適である。従って、本発明の熱現像感光材料における支持体としては、セルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリエチレンナフタレート（PEN）フィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、セルローストリアセテートフィルム（TAC）またはポリカーボネート（PC）フィルム

等のプラスチックフィルムが好ましく、特に 2 軸延伸した P E T フィルムが特に好ましい。支持体の厚みとしては  $50 \sim 300 \mu\text{m}$  程度、好ましくは  $70 \sim 180 \mu\text{m}$  である。

本発明の熱現像感光材料は、帯電性を改良するために金属酸化物及び／または導電性ポリマー等の導電性化合物を構成層中に含ませることができる。これらはいずれの層に含有させてもよいが、好ましくはバックング層または感光性層側の表面保護層、下引層等に含ませることである。

上記導電性化合物としては、米国特許 5, 2 4 4, 7 7 3 号明細書のカラム 1 4 ～ 2 0 に記載された導電性化合物等が好ましく用いられる。

本発明の熱現像感光材料では、バックング層側の表面保護層に導電性金属酸化物等の導電性粒子を含有することが好ましい。こうすることで、更に本発明の効果（特に熱現像処理時の搬送性）を高められることが判った。

ここで導電性金属酸化物とは、結晶性の金属酸化物粒子であり、酸素欠陥を含むもの、ドナーを形成する異種原子を少量含むもの等は一般的に導電性が高いので特に好ましく、特に後者はハロゲン化銀乳剤にカブリを与えないので好ましい。金属酸化物としては、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  等、またはこれらの複合酸化物がよく、特に  $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$  が好ましい。金属酸化物に添加する異種原子の例としては、例えば、 $\text{ZnO}$  に対しては  $\text{Al}$ 、 $\text{In}$  等の添加、 $\text{SnO}_2$  に対しては  $\text{Sb}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{P}$ 、ハロゲン元素等の添加、また、 $\text{TiO}_2$  に対しては  $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$  等の添加が効果的である。これら異種原子の添加量は  $0.01 \sim 30$  モル％の範囲が好ましいが、 $0.1 \sim 10$  モル％が特に好ましい。更にまた、微粒子分散性、透明性改良のために、微粒子作製時に珪素化合物を添加してもよい。

#### 【0101】

本発明に用いる導電性金属酸化物の体積抵抗率は  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  以下が好ましく、特に  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  以下が好ましい。これらの酸化物については、特開昭 5 6 - 1 4 3 4 3 1 号公報、同 5 6 - 1 2 0 5 1 9 号公報、同 5 8 - 6 2 6 4 7 号公報等に記載されている。更にまた、特公昭 5 9 - 6 2 3 5 号公報に記載の如く、他の結晶性金属酸化物粒子あるいは繊維状物（酸化チタン等）に上記の金属酸

化物を付着させた導電性素材を使用してもよい。

導電性粒子の粒子サイズは $1\ \mu\text{m}$ 以下が好ましいが、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であると分散後の安定性がよく使用しやす易い。また、光散乱性をできるだけ小さくするために、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下の導電性粒子を利用すると、透明感光材料を形成することが可能となり大変好ましい。また、導電性金属酸化物が針状あるいは繊維状の場合は、長さが $30\ \mu\text{m}$ 以下で直径が $1\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に好ましいのは長さが $10\ \mu\text{m}$ 以下、直径が $0.3\ \mu\text{m}$ 以下であり、長さ／直径比が3以上である。尚、 $\text{SnO}_2$ は石原産業社より市販されており、SNS10M、SN-100P、SN-100D、FSS10M等を用いることができる。

本発明の熱現像感光材料は、支持体上に少なくとも1層の感光層である画像形成層を有している。支持体上に画像形成層のみを形成してもよいが、画像形成層の上に少なくとも1層の非感光層を形成することが好ましい。例えば、画像形成層の上には保護層が画像形成層を保護する目的で設けられることが好ましく、また、支持体の反対の面には、感光材料間のあるいは熱現像感光材料ロールにおける「くっつき」を防止するために、バックコート層を設けることが好ましい。

#### 【0102】

保護層やバックコート層に用いるバインダーとしては、画像形成層よりもガラス転位点 ( $T_g$ ) が高く、擦傷や、変形の生じ難いポリマー、例えば、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のポリマーが前記のバインダーの中から選ばれる。

尚、階調調整等のために、画像形成層を支持体の一方の側に2層以上または支持体の両側に1層以上設置してもよい。

#### 【0103】

##### (染料)

本発明の熱現像感光材料においては、画像形成層を透過する光の量または波長分布を制御するために画像形成層と同じ側または反対の側にフィルター層を形成するとか、画像形成層に染料または顔料を含有させるとかすることが好ましい。

用いられる染料としては、熱現像感光材料の感色性に応じて種々の波長領域の光を吸収する公知の化合物が使用できる。例えば、熱現像感光材料を赤外光によ



る画像記録材料とする場合には、特開 2001-83655 号公報に開示されるようなチオピリリウム核を有するスクアリリウム染料（本発明ではチオピリリウムスクアリリウム染料と呼ぶ。）、ピリリウム核を有するスクアリリウム染料（本発明ではピリリウムスクアリリウム染料と呼ぶ。）、スクアリリウム染料に類似したチオピリリウムクロコニウム染料、ピリリウムクロコニウム染料を使用することが好ましい。

尚、スクアリリウム染料とは、分子構造中に 1-シクロブテン-2-ヒドロキシ-4-オンを有する化合物であり、クロコニウム染料とは、分子構造中に 1-シクロペンテン-2-ヒドロキシ-4, 5-ジオンを有する化合物である。ここで、ヒドロキシル基は解離していてもよい。以下、本明細書ではこれらの色素を便宜的に一括してスクアリリウム染料と呼ぶ。尚、染料としては、特開平 8-201959 号公報に記載の化合物も好ましい。

#### 【0104】

##### （構成層の塗布）

本発明の熱現像感光材料は、上述した各構成層の素材を溶媒に溶解または分散させた塗布液を作り、それら塗布液を複数同時に重層塗布した後、加熱処理を行って形成することが好ましい。ここで「複数同時に重層塗布」とは、各構成層（感光層、保護層等）の塗布液を作製し、これを支持体へ塗布する際に、各層個別に塗布・乾燥の繰返しをするのではなく、同時に重層塗布を行い乾燥する工程も同時に行える状態で各構成層を形成し得ることを意味する。ここで同時に重層塗布を行うということには、下層中の全溶剤の残存量が 70 質量%以下となる前に、上層を設けることも含まれる。

各構成層を複数同時に重層塗布する方法は特に制限はなく、例えば、バーコーター法、カーテンコート法、浸漬法、エアナイフ法、ホッパー塗布法、エクストリュージョン塗布法等の公知の方法を用いることができる。これらの中で、より好ましくはエクストリュージョン塗布法と呼ばれる前計量タイプの塗布方式である。該エクストリュージョン塗布法は、スライド塗布方式のようにスライド面での揮発がないため、精密塗布、有機溶剤塗布に適している。この塗布方法は、感光層を有する側にだけ用いられるのではなく、バックコート層を設ける際、下

引きと共に塗布する場合についても同様に用いられる。熱現像感光材料における同時重層塗布方法に関しては、特開 2 0 0 0 - 1 5 1 7 3 号公報に詳細な記載があり、これら技術を用いることができる。

本発明において、塗布銀量は熱現像感光材料の目的に応じた適量を選ぶことが好ましいが、医療用画像を得ることを目的とする場合には、 $0.3 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.5 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。該塗布銀量の内、ハロゲン化銀に由来するものは、全銀量に対して  $2 \sim 18\%$  を占めることが好ましく、更には  $5 \sim 15\%$  が好ましい。

また、本発明において、 $0.01 \mu\text{m}$  以上（球相当換算粒径）のハロゲン化銀粒子の塗布密度は  $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{18}$  個/ $\text{m}^2$  が好ましい。更には  $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17}$  個/ $\text{m}^2$  が好ましい。

更に、前記の非感光性の有機銀塩、例えば、長鎖脂肪族カルボン酸銀の塗布密度は、 $0.01 \mu\text{m}$  以上（球相当換算粒径）のハロゲン化銀粒子 1 個当たり  $1 \times 10^{-17} \sim 1 \times 10^{-14} \text{ g}$  が好ましく、 $1 \times 10^{-16} \sim 1 \times 10^{-15} \text{ g}$  がより好ましい。

上記のような範囲内の条件において塗布した場合には、一定塗布銀量当たりの銀画像の光学的最高濃度、即ち、銀被覆量（カバリング・パワー）及び銀画像の色調等の観点から好ましい結果が得られる。

#### 【0105】

本発明においては、熱現像感光材料が、現像時に溶剤を  $5 \sim 1,000 \text{ mg/m}^2$  の範囲で含有していることが好ましい。 $100 \sim 500 \text{ mg/m}^2$  であるように調整することがより好ましい。それにより、高感度、低カブリ、最高濃度の高い熱現像感光材料となる。

溶剤としては、特開 2 0 0 1 - 2 6 4 9 3 0 号公報の段落番号「0030」に記載のものが挙げられる。ただし、これらに限定されるものではない。また、これらの溶剤は、単独または数種類組み合わせ用いることができる。

尚、熱現像感光材料中の上記溶剤の含有量は、塗布工程後の乾燥工程等における温度条件等の条件変化によって調整できる。また、当該溶剤の含有量は、含有させた溶剤を検出するために適した条件下におけるガスクロマトグラフィーで測

定できる。

### 【0106】

#### (包装体)

本発明の熱現像感光材料を保存する場合は、経時での濃度変化やカブリ発生を防止するため、包装体に収納して保存することが好ましい。包装体内の空隙率は0.01～10%、好ましくは0.02～5%とするのがよく、窒素封入を行って包装体内の窒素分圧を80%以上、好ましくは90%以上とするのがよい。

### 【0107】

#### (熱現像感光材料の露光)

熱現像感光材料は、画像記録する際にレーザ光を用いるのが普通である。画像記録する際に用いる光源は、当該感光材料に付与した感色性に対し適切な光源を用いることが望ましい。例えば、当該感光材料が赤外光に感じ得るものである場合は、赤外光域ならば如何なる光源も適用可能であるが、レーザパワーがハイパワーである等の点から、赤外半導体レーザ(780nm、820nm)が好ましく用いられる。また、ハレーション防止に用いる染料を赤外線を吸収する赤外染料にすることができるので熱現像感光材料を可視光を吸収しないもの、即ち、透明にすることができる。

本発明において、露光はレーザ走査露光により行うことが好ましいが、その露光方法には種々の方法が採用できる。例えば、第1の好ましい方法として、感光材料の露光面と走査レーザ光のなす角が実質的に垂直になることがないレーザ走査露光機を用いる方法が挙げられる。

ここで、「実質的に垂直になることがない」とは、レーザ光走査中に最も垂直に近い角度として好ましくは55～88度、より好ましくは60～86度、更に好ましくは65～84度、最も好ましくは70～82度であることをいう。

レーザ光が感光材料に走査されるとき、感光材料露光面でのビームスポット直径は好ましくは200 $\mu$ m以下、より好ましくは100 $\mu$ m以下である。これは、スポット径が小さい方が、レーザ光入射角度の垂直からの「ずらし角度」を減らせる点で好ましい。尚、ビームスポット直径の下限は10 $\mu$ mである。このようなレーザ走査露光を行うことにより、干渉縞様のムラの発生等の反射光に係

る画質劣化を減じることができる。

#### 【0108】

また、第2の好ましい方法として、露光は縦マルチである走査レーザ光を発するレーザ走査露光機を用いて行うことが挙げられる。縦単一モードの走査レーザ光に比べて干渉縞様のムラの発生等の画質劣化が減少する。縦マルチ化するには、合波による、戻り光を利用する、高周波重畳を掛ける等の方法を用いることがよい。尚、縦マルチとは、露光波長が単一でないことを意味し、通常、露光波長の分布が5 nm以上、好ましくは10 nm以上となるようにされる。露光波長の分布の上限には特に制限はないが、通常60 nm程度である。

更に、第3の好ましい方法として、2本以上のレーザ光を用いて、走査露光により画像を形成することが挙げられる。このような複数本のレーザ光を利用した画像記録方法は、高解像度化、高速化の要求から1回の走査で複数ラインずつ画像を書き込むレーザプリンタやデジタル複写機の画像書込み手段で使用されている技術であり、例えば、特開昭60-166916号公報等により知られている。これは、光源ユニットから放射されたレーザ光をポリゴンミラーで偏向走査し、 $f\theta$  レンズ等を介して感光体上に結像する方法であり、これはレーザイメージャー等と原理的に同じレーザ走査光学装置である。

#### 【0109】

レーザプリンタやデジタル複写機の画像書込み手段における感光体上へのレーザ光の結像は、1回の走査で複数ラインずつ画像を書き込むために、一つのレーザ光の結像位置から1ライン分ずらして次のレーザ光が結像されている。具体的には、二つの光ビームは、互いに副走査方向に像面上で数10  $\mu\text{m}$  オーダーの間隔で近接しており、印字密度が400 dpi (dpiとは、1インチ=2.54 cm当たりのドット数を表す) で2ビームの副走査方向ピッチは63.5  $\mu\text{m}$ 、600 dpiで42.3  $\mu\text{m}$  である。このような、副走査方向に解像度分ずらした方法とは異なり、本発明の熱現像感光材料では、同一の場所に2本以上のレーザを入射角を変え露光面に集光させ画像形成することが好ましい。この際、通常の1本のレーザ光(波長 $\lambda$  [nm])で書き込む場合の露光面での露光エネルギーがEであり、露光に使用するN本のレーザ光が同一波長(波長 $\lambda$  [nm])、

同一露光エネルギー ( $E_n$ ) である場合に、 $0.9 \times E \leq E_n \times N \leq 1.1 \times E$  の範囲にするのが好ましい。このようにすることにより、露光面ではエネルギーは確保されるが、それぞれのレーザ光の画像形成層への反射は、レーザの露光エネルギーが低いと低減され、ひいては干渉縞の発生が抑えられる。

尚、上述では複数本のレーザ光の波長を  $\lambda$  と同一のものを使用した。波長が  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$  と異なるものを用いてもよい。この場合には、 $\lambda$  [nm] に対して  $(\lambda - 30) < \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n \leq (\lambda + 30)$  の範囲にするのが好ましい。

尚、上述した第1、第2及び第3の態様の画像記録方法において、走査露光に用いるレーザとしては、一般によく知られている、ルビーレーザ、YAGレーザ、ガラスレーザ等の固体レーザ；He-Neレーザ、Arイオンレーザ、Krイオンレーザ、CO<sub>2</sub>レーザ、COレーザ、He-Cdレーザ、N<sub>2</sub>レーザ、エキシマーレーザ等の気体レーザ；InGaPレーザ、AlGaAsレーザ、GaAsPレーザ、InGaAsレーザ、InAsPレーザ、CdSnP<sub>2</sub>レーザ、GaSbレーザ等の半導体レーザ；化学レーザ、色素レーザ等を用途に併せて適時選択して使用できるが、これらの中でも、メンテナンスや光源の大きさの問題から、波長が600～1200nmの半導体レーザによるレーザ光を用いるのが好ましい。尚、レーザ・イメージャやレーザ・イメージセッタで使用されるレーザ光において、熱現像感光材料に走査されるときの該材料露光面でのビームスポット径は、一般に短軸径として5～75 $\mu$ m、長軸径として5～100 $\mu$ mの範囲であり、レーザ光走査速度は熱現像感光材料固有のレーザ発振波長における感度とレーザパワーによって、熱現像感光材料毎に最適な値に設定することができる。

#### 【0110】

##### (熱現像処理装置)

本発明の熱現像感光材料の現像に用いる熱現像処理装置は、構成としては、フィルムトレイで代表されるフィルム供給部、レーザ画像記録部、熱現像感光材料の全面に均一で安定した熱を供給する熱現像部、フィルム供給部からレーザ記録を経て、熱現像により画像形成された熱現像感光材料を装置外に排出するまでの搬送部から構成される。この態様の熱現像処理装置の具体例は図1に示すもので

ある。

熱現像装置 1 0 0 は、シート状の熱現像感光材料を 1 枚ずつ給送する給送部 1 1 0、給送されたフィルム F を露光する露光部 1 2 0、露光されたフィルム F を現像する熱現像部 1 3 0、現像を停止させる冷却部 1 5 0 と集積部 1 6 0 とを有し、給送部からフィルム F を供給するための供給ローラー対 1 4 0、現像部にフィルムを送るための供給ローラー対 1 4 4、各部間でフィルム F を円滑に移送するための搬送ローラー対 1 4 1、1 4 2、1 4 3、1 4 5 等複数のローラー対から成っている。熱現像部 1 3 0 はフィルム F を現像する加熱手段として、外周にはほぼ密着して保持しつつ加熱可能な複数の対向ローラー 2 を有するヒートドラム 1 と現像したフィルム F を剥離し冷却部に送るための剥離爪 6 等から成る。

尚、熱現像感光材料の搬送速度は  $10 \sim 200 \text{ mm/sec}$  が好ましい範囲である。

#### 【0 1 1 1】

熱現像感光材料の現像条件は使用する機器、装置、あるいは手段に依存して変化するが、典型的には、適した高温において像様に露光した熱現像感光材料を加熱することにより現像が行われる。露光後に得られた潜像は、中程度の高温（約  $80 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは約  $100 \sim 200^\circ\text{C}$ ）で、十分な時間（一般には約 1 秒～約 2 分間）、熱現像材料を加熱することにより現像される。

加熱温度が  $80^\circ\text{C}$  未満では短時間に十分な画像濃度が得られず、また、 $200^\circ\text{C}$  を超えるとバインダーが熔融し、ローラーへの転写する等して、画像そのものだけでなく、搬送性や現像機等へも悪影響を及ぼす。加熱することで有機銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により銀画像を生成する。この反応過程は、外部からの水等の処理液の供給を一切行わないで進行する。

加熱する機器、装置あるいは手段としては、例えば、ホットプレート、アイロン、ホットローラー、炭素または白色チタン等を用いた熱発生器として典型的な加熱手段等で行ってよい。より好ましくは、保護層の設けられた熱現像感光材料は、保護層を有する側の面を加熱手段と接触させ加熱処理することが、均一な加熱を行う上で、また、熱効率、作業性等の観点から好ましく、保護層を有する側の面をヒートローラーに接触させながら搬送し、加熱処理して現像することが好

ましい。

# 【0112】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

### 実施例 1

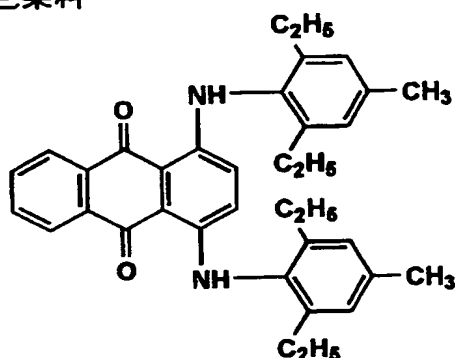
〈下引済み写真用支持体の作製〉

光学濃度 0.170 (コニカ社製デンシトメータ PDA-65 にて測定) に下記青色染料で着色した市販の 2 軸延伸熱固定済みの厚さ  $175\ \mu\text{m}$  の PET フィルムの両面に  $8\ \text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{分}$  のコロナ放電処理を施し、一方の面に、下記下引塗布液 a-1 を乾燥膜厚  $0.8\ \mu\text{m}$  になるように塗設し乾燥させて下引層 A-1 とし、反対側の面に、下記下引塗布液 b-1 を乾燥膜厚  $0.8\ \mu\text{m}$  になるように塗設し乾燥させて下引層 B-1 とした。

# 【0113】

## 【化 38】

### 青色染料



# 【0114】

(下引塗布液 a-1)

ブチルアクリレート / t-ブチルアクリレート / スチレン / 2-ヒドロキシエチルアクリレート (30 / 20 / 25 / 25% 比) の共重合体ラテックス液 (固形分 30%)

270 g

(C-1)

0.6 g

ヘキサメチレン-1, 6-ビス (エチレンウレア) 0.8 g

水で 1 L に仕上げる。

(下引塗布液 b-1)

ブチルアクリレート/スチレン/グリシジルアクリレート (40/20/40  
%比) の共重合体ラテックス液 (固形分 30%) 270 g

(C-1) 0.6 g

ヘキサメチレン-1, 6-ビス (エチレンウレア) 0.8 g

水で 1 L に仕上げる。

引き続き、上記下引層 A-1 及び下引層 B-1 の表面に、 $8 \text{ W/m}^2 \cdot \text{分}$  のコ  
ロナ放電を施し、下引層 A-1 の上には下記下引上層塗布液 a-2 を乾燥膜厚 0  
.  $1 \mu\text{m}$  になるように塗設し乾燥させて下引上層 A-2 として、下引層 B-1 の  
上には下記下引上層塗布液 b-2 を乾燥膜厚 0.  $4 \mu\text{m}$  になるように塗設し乾燥  
させて帯電防止機能を持つ下引上層 B-2 とした。

#### 【0115】

(下引上層塗布液 a-2)

ゼラチン  $0.4 \text{ g/m}^2$  になる量

(C-1) 0.2 g

(C-2) 0.2 g

(C-3) 0.1 g

シリカ粒子 (平均粒径  $3 \mu\text{m}$ ) 0.1 g

水で 1 L に仕上げる。

(下引上層塗布液 b-2)

Sb ドープ  $\text{SnO}_2$  (SNS10M: 石原産業社製) 60 g

(C-4) を成分とするラテックス液 (固形分 20%) 80 g

硫酸アンモニウム 0.5 g

(C-5) 12 g

ポリエチレングリコール (質量平均分子量 600) 6 g

水で 1 L に仕上げる。

#### 【0116】



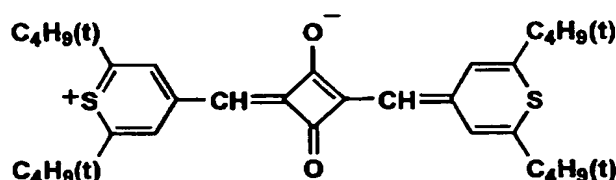


メチルエチルケトン (MEK) 830 g にセルロースアセテートプロピオネート (Eastman Chemical 社製: CAP482-20) 84.2 g 及びポリエステル樹脂 (Bostic 社: Vitel PE2200B) 4.5 g を攪拌しながら添加し溶解した。次に、溶解した液に 0.30 g の下記赤外染料 1 を添加し、更にメタノール 43.2 g に溶解した弗素系界面活性剤 (旭硝子社製: サーフロン KH40) 4.5 g と弗素系界面活性剤 (大日本インキ社製: メガファッグ F120K) 2.3 g を添加して、溶解するまで十分に攪拌を行った。次にオレイルオレートの 2.5 g を添加した後、攪拌しバックコート層塗布液を調製した。

【0118】

【化40】

## 赤外染料1



【0119】

〈バックコート層保護層 (表面保護層) 塗布液の調製〉

セルロースアセテートプロピオネート (10% MEK 溶液)	15 g
単分散度 15% の単分散シリカ (平均粒径: 10 μm)	
(シリカ全質量の 1% のアルミニウムで表面処理)	0.03 g
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>12</sub> C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	0.05 g
弗素系界面活性剤 (SF-17)	0.01 g
ステアリン酸	0.1 g
オレイルオレート	0.1 g
α-アルミナ (モース硬度 9)	0.1 g

〈感光性ハロゲン化銀乳剤 A の調製〉

(A1)

フェニルカルバモイル化ゼラチン	88.3 g
-----------------	--------

化合物 (A O-1) の 10%メタノール水溶液 10 ml

臭化カリウム 0.32 g

水で 5429 ml に仕上げる。

(B 1)

0.67 モル/L 硝酸銀水溶液 2635 ml

(C 1)

臭化カリウム 51.55 g

沃化カリウム 1.47 g

水で 660 ml に仕上げる。

【0120】

(D 1)

臭化カリウム 151.6 g

沃化カリウム 7.67 g

ヘキサクロロイリジウム (IV) 酸カリウム (1%水溶液) 0.93 ml

$K_2( Ir Cl_6 )$

ヘキサシアノ鉄 (II) 酸カリウム 0.004 g

ヘキサクロロオスミウム (IV) 酸カリウム 0.004 g

水で 1982 ml に仕上げる。

(E 1)

0.4 モル/L 臭化カリウム水溶液 下記銀電位制御量

(F 1)

水酸化カリウム 0.71 g

水で 20 ml に仕上げる。

(G 1)

56%酢酸水溶液 18.0 ml

(H 1)

無水炭酸ナトリウム 1.72 g

水で 151 ml に仕上げる。

A O-1 :  $HO(CH_2CH_2O)_n[CH(CH_3)CH_2O]_{17}(CH_2CH_2$

O)  $mH$  ( $m+n=5\sim 7$ )

【0121】

特公昭58-58288号公報に示される混合攪拌機を用いて溶液(A1)に溶液(B1)の1/4量及び溶液(C1)全量を20℃、pAg8.09に制御しながら、同時混合法により4分45秒を要して添加し核形成を行った。1分後に溶液(F1)の全量を添加した。この間、pAgの調整を(E1)を用いて適宜行った。6分間経過後、溶液(B1)の3/4量及び溶液(D1)の全量を、20℃、pAg8.09に制御しながら、14分15秒かけて同時混合法により添加した。5分間攪拌した後、40℃に降温し、溶液(G1)を全量添加し、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分2000mlを残して上澄み液を取り除き、水を10L加え、攪拌後、再度ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分1500mlを残し、上澄み液を取り除き、更に水を10L加え、攪拌後、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分1500mlを残し、上澄み液を取り除いた後、溶液(H1)を加え、60℃に昇温し、更に120分攪拌した。最後にpHが5.8になるように調整し、銀量1モル当たり1161gになるように水を添加し、感光性ハロゲン化銀乳剤Aを得た。

この乳剤は、平均粒子サイズ25nm、粒子サイズの変動係数12%、(100)面比率92%の単分散立方体沃臭化銀粒子の乳剤であった(AgIの含有率は3.1モル%)。

【0122】

〈感光性ハロゲン化銀乳剤Bの調製〉

同時混合法による添加時の温度を45℃に変更した以外は感光性ハロゲン化銀乳剤Aの調製と同様に行った。この乳剤は平均粒子サイズ55nm、粒子サイズの変動係数12%、(100)面比率92%の単分散立方体沃臭化銀粒子の乳剤であった(AgIの含有率は3.1モル%)。

【0123】

〈粉末有機銀塩Aの調製〉

4720mlの純水にベヘン酸130.8g、アラキジン酸67.7g、ステアリン酸43.6g、パルミチン酸2.3gを80℃で溶解した。次に1.5モ

ル/Lの水酸化ナトリウム水溶液 5 4 0 . 2 m l を添加し濃硝酸 6 . 9 m l を加えた後、5 5 °C に冷却して脂肪酸ナトリウム溶液を得た。上記の脂肪酸ナトリウム溶液の温度を 5 5 °C に保ったまま、感光性ハロゲン化銀乳剤 A、3 6 . 2 g 及びハロゲン化銀乳剤 B、9 . 1 g と純水 4 5 0 m l を添加し 5 分間攪拌した。

次に、1 モル/L の硝酸銀溶液 4 6 8 . 4 m l を 2 分間かけて添加し、1 0 分間攪拌し有機銀塩分散物を得た。その後、得られた有機銀塩分散物を水洗容器に移し、脱イオン水を加えて攪拌後、静置させて有機銀塩分散物を浮上分離させ、下方の水溶性塩類を除去した。その後、排水の電導度が  $2 \mu S / c m$  になるまで脱イオン水による水洗、排水を繰り返し、遠心脱水を実施した後、得られたケーキ状の有機銀塩を、気流式乾燥機フラッシュジェットドライヤー（セイシン企業社製）を用いて、窒素ガス雰囲気及び乾燥機入り口熱風温度の運転条件により含水率が 0 . 1 % になるまで乾燥して乾燥済みの粉末有機銀塩 A を得た。

この有機銀塩を用いて作製した熱現像感光材料試料 1（後述）について電子顕微鏡を用いた分析結果から、平均粒径（円相当径）0 . 0 8  $\mu m$ 、アスペクト比 5、単分散度 1 0 % の平板状粒子であった。

尚、有機銀塩組成物の含水率測定には赤外線水分計を使用した。

#### 〈予備分散液 A の調製〉

画像形成層バインダーとして、 $SO_3K$  基含有ポリビニルブチラール（T g 7 5 °C、 $-SO_3K$  基を 0 . 2 ミリモル/g 含む。）1 4 . 5 7 g を MEK 1 4 5 7 g に溶解し、VMA-G E T Z M A N N 社製ディゾルバ D I S P E R M A T C A - 4 0 M 型にて攪拌しながら、上記粉末有機銀塩 A 5 0 0 g を徐々に添加して十分に混合することにより予備分散液 A を調製した。

#### 【0 1 2 4】

#### 〈感光性乳剤分散液 1 の調製〉

予備分散液 A をポンプを用いてミル内滞留時間が 1 . 5 分間となるように、0 . 5 m m 径のジルコニアビーズ（東レ社製：トレセラム）を内容積の 8 0 % 充填したメディア型分散機 D I S P E R M A T S L - C 1 2 E X 型（VMA-G E T Z M A N N 社製）に供給し、ミル周速 8 m / s にて分散を行うことにより感光性乳剤分散液 1 を調製した。

〈安定剤液の調製〉

1. 0 g の安定剤 1、0. 31 g の酢酸カリウムをメタノール 4. 97 g に溶解し安定剤液を調製した。

〈赤外増感色素液 A の調製〉

19. 2 mg の赤外増感色素、1. 488 g の 2-クロロ安息香酸、2. 779 g の安定剤 2 及び 365 mg の 5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾールを 31. 3 ml の MEK に暗所にて溶解し赤外増感色素液 A を調製した。

〈添加液 a の調製〉

還元剤（表 1 に記載の化合物と量）と一般式（YA）で表される化合物とカプラー及び現像主薬（表 1 に記載の化合物と量）、1. 54 g の 4-メチルフタル酸、0. 48 g の前記赤外染料 1 を MEK 110 g に溶解し、添加液 a とした。

〈添加液 b の調製〉

1. 56 g のカブリ防止剤 2、0. 5 g のカブリ防止剤 3、0. 5 g のカブリ防止剤 4、3. 43 g のフトラジンを MEK 40. 9 g に溶解し添加液 b とした。

〈添加液 c の調製〉

省銀化剤 A 1、0. 1 g を MEK 39. 9 g に溶解し添加液 c とした。

〈添加液 d の調製〉

0. 1 g の強色増感剤 1 を MEK 9. 9 g に溶解し、添加液 d とした。

〈添加液 e の調製〉

1. 0 g の p-トルエンチオスルホン酸カリウムを MEK 9. 0 g に溶解し、添加液 e とした。

〈添加液 f の調製〉

1. 0 g のビニルスルホン〔 $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SO}_2\text{CH}_2)_2\text{CHOH}$ 〕を含有するカブリ防止剤を MEK 9. 0 g に溶解し、添加液 f とした。

【0125】

〈画像形成層塗布液の調製〉

不活性気体雰囲気下（窒素 97%）において、前記感光性乳剤分散液 1 の 50 g 及び MEK 15. 11 g を攪拌しながら 21℃ に保温し、化学増感剤 S-5（

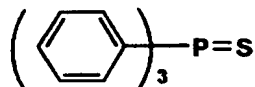
0.5%メタノール溶液) 1000  $\mu$ l を加え、2分後にカブリ防止剤1 (10%メタノール溶液) 390  $\mu$ l を加えて1時間攪拌した。更に臭化カルシウム (10%メタノール溶液) 494  $\mu$ l を添加して10分攪拌した後に上記の化学増感剤の1/20モル相当の金増感剤Au-5を添加し、更に20分攪拌した。続いて、安定剤液167mlを添加して10分間攪拌した後、1.32gの前記赤外増感色素液Aを添加して1時間攪拌した。その後、温度を13℃まで降温して更に30分攪拌した。13℃に保温したまま、0.5gの添加液d、0.5gの添加液e、0.5gの添加液f、予備分散液Aで使用したバインダー13.31gを添加して30分攪拌した後、テトラクロロフタル酸 (9.4%MEK溶液) 1.084gを添加して15分間攪拌した。更に攪拌を続けながら、12.43gの添加液a、1.6mlのDesmodur N3300/モーベイ社製の脂肪族イソシアネート (10%MEK溶液)、4.27gの添加液b、4.0gの添加液cを順次添加し攪拌することにより画像形成層塗布液を得た。

安定剤液を初めとする各塗布液、画像形成層塗布液の調製に用いた添加剤の構造を以下に示す。

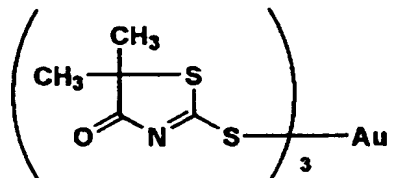
【0126】

【化 4 1】

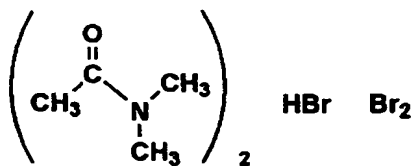
### 化学增感剂S-5



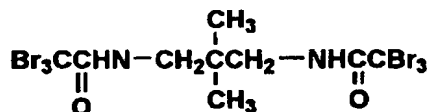
**Au-5**



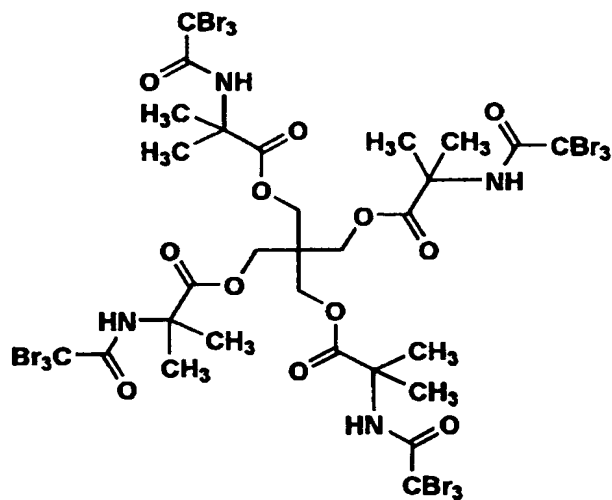
## カブリ防止剤1



### カブリ防止剤3



## カブリ防止剤4

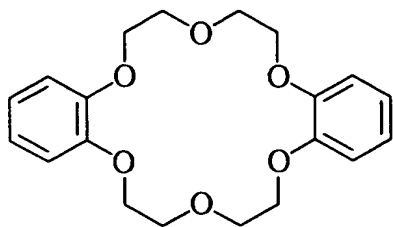


**【 0 1 2 7 】**

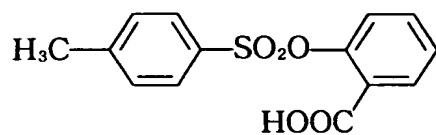


## 【化 4 2】

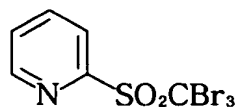
安定剤 1



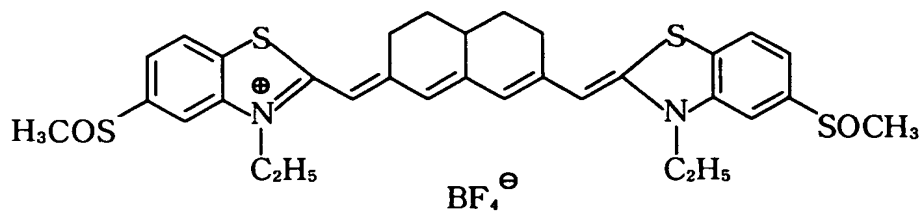
安定剤 2



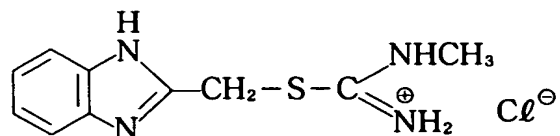
かぶり防止剤 2



赤外増感色素



強色増感剤 1



## 【0 1 2 8】

〈画像形成層保護層下層（表面保護層下層）の調製〉

アセトン

5 g

MEK	21 g
セルロースアセテートブチレート	2.3 g
メタノール	7 g
フタラジン	0.25 g
単分散度 15% 単分散シリカ (平均粒径: $3\ \mu\text{m}$ )	0.140 g
(シリカ全質量の 1% のアルミニウムで表面処理)	
$\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	0.035 g
$\text{C}_{12}\text{F}_{25}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{C}_{12}\text{F}_{25}$	0.01 g
弗素系界面活性剤 (SF-17: 前出)	0.01 g
ステアリン酸	0.1 g
ステアリン酸ブチル	0.1 g
$\alpha$ -アルミナ (モース硬度 9)	0.1 g

〈画像形成層保護層上層 (表面保護層上層) の調製〉

アセトン	5 g
メチルエチルケトン	21 g
セルロースアセテートブチレート	2.3 g
メタノール	7 g
フタラジン	0.25 g
単分散度 15% 単分散シリカ (平均粒径: $3\ \mu\text{m}$ )	0.140 g
(シリカ全質量の 1 質量% のアルミニウムで表面処理)	
$\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	0.035 g
$\text{C}_{12}\text{F}_{25}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{C}_{12}\text{F}_{25}$	0.01 g
弗素系界面活性剤 (SF-17: 前出)	0.01 g
ステアリン酸	0.1 g
ステアリン酸ブチル	0.1 g
$\alpha$ -アルミナ (モース硬度 9)	0.1 g

〈熱現像感光材料の作製〉

前記のように調製したバックコート層塗布液、バックコート層保護層塗布液を、乾燥膜厚がそれぞれ  $3.5\ \mu\text{m}$  になるように、下引上層 B-2 上に押出しコー

ターにて塗布速度  $50 \text{ m/min}$  にて塗布を行った。尚、乾燥は乾燥温度  $100^\circ\text{C}$ 、露点温度  $10^\circ\text{C}$  の乾燥風を用いて5分間かけて行った。

前記画像形成層塗布液と画像形成層保護層（表面保護層）塗布液を押出し（エクストルージョン）コーターを用いて塗布速度  $50 \text{ m/min}$  にて、下引上層 A-2 上に同時重層塗布することにより表 1 に示す感光材料試料 1～15 を作製した。塗布は、画像形成層は塗布銀量  $1.2 \text{ g/m}^2$ 、画像形成層保護層（表面保護層）は乾燥膜厚で  $2.5 \mu\text{m}$ （表面保護層上層  $1.3 \mu\text{m}$ 、表面保護層下層  $1.2 \mu\text{m}$ ）になるように行った後、乾燥温度  $75^\circ\text{C}$ 、露点温度  $10^\circ\text{C}$  の乾燥風を用いて10分間乾燥を行った。

尚、試料 10 については、試料 1 におけるバックコート層保護層、画像形成層保護層（上層及び下層）の弗素系活性剤を SF-17 から  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$  に変更した以外は試料 1 と同様にして試料を作製した。

試料 11 については、試料 1 での予備分散液 A の調整における画像形成層バインダーとして、 $\text{SO}_3\text{K}$  基含有ポリビニルブチラール（ $T_g 75^\circ\text{C}$ 、 $\text{SO}_3\text{K}$  を  $0.2 \text{ ミリモル/g}$  含む）に代えて、 $\text{SO}_3\text{K}$  基含有ポリビニルブチラール（ $T_g 65^\circ\text{C}$ 、 $\text{SO}_3\text{K}$  を  $0.2 \text{ ミリモル/g}$  含む）を用いたこと以外は試料 1 と同様にして試料を作製した。

#### 【0129】

##### 〈露光及び現像処理〉

上記のように作製した熱現像感光材料試料 1～15 を半切サイズ（ $34.5 \text{ cm} \times 43.0 \text{ cm}$ ）に加工した後、図 1 に示す熱現像処理装置を用いて以下の要領で処理した。

熱現像感光材料試料をフィルムトレイから取り出し、レーザ露光部に搬送した後、画像形成層面側から、高周波重畳にて波長  $810 \text{ nm}$  の縦マルチモード化された半導体レーザ（1本の最大出力  $35 \text{ mW}$  を2本合波して最大出力  $70 \text{ mW}$  にしたもの）を露光源とした露光機によりレーザ走査による露光を与えた。この際、熱現像感光材料の露光面と露光レーザ光の角度を  $75^\circ$  として画像を形成した。その後、熱現像感光材料は熱現像部へと搬送され、ヒートドラムが熱現像感光材料の画像形成層側の保護層とドラム表面とが接触するようにして、 $123^\circ\text{C}$  で

1 3 . 5 秒熱現像処理した後、熱現像感光材料を装置外に搬出した。この時の感光材料供給部から画像露光部までの搬送速度、画像露光部での搬送速度、熱現像部での搬送速度はそれぞれ  $20 \text{ mm/sec}$  で行った。尚、露光及び現像は  $23^{\circ}\text{C} \cdot 50\% \text{RH}$  に調湿した部屋で行った。露光は最高出力から 1 段ごとに露光エネルギー量を  $\log E 0.05$  ずつ減じながら階段状に行った。

### 【0 1 3 0】

#### 〈性能評価〉

熱現像された各画像について下記性能を評価した。

#### 《画像濃度》

上記の条件にて得られた画像の最高濃度部の値を濃度計により測定し画像濃度として示した。

#### 《平均階調》

得られたセンシトメトリー試料を PDM 6 5 透過濃度計（コニカ社製）を用いて濃度測定し、測定結果をコンピューター処理して特性曲線を得た。この特性曲線から光学濃度  $0.25 \sim 2.5$  の平均階調（G a）値を求めた。

#### 《銀色調》

各熱現像感光材料試料に胸部 X 線画像を焼き付け、処理後の銀色調をシャーカステンを使って目視で評価した。この時の標準サンプルとしてコニカ社製の湿式処理のレーザイメージャ用フィルムを用い、標準サンプルとの相対的な色調を目視で、以下の基準で  $0.5$  刻みの評価をした。

- 5：標準サンプルと同じ色調
- 4：標準サンプルとほぼ同じ好ましい色調
- 3：標準サンプルとやや色調は異なるが実技上問題ないレベル
- 2：標準サンプルと明らかに異なる色調
- 1：標準サンプルと異なる不快な色調

### 【0 1 3 1】

#### 《光照射画像保存性》

各熱現像感光材料試料を上記と同様の露光、現像を行った後、輝度  $1000$  ルックスのシャーカステン上に貼り付け  $10$  日間放置した後の画像の変化を目視で

、以下の基準で 0.5 刻みの評価をした。

5：殆ど変化なし

4：僅かに色調変化が見られる

3：一部に色調変化とカブリの増大が見られる

2：色調変化とカブリの増大が可成りの部分に見られる

1：色調変化とカブリの増大が顕著、全面で強い濃度ムラが発生する

#### 《発色色素の最大濃度》

各試料の 600～700 nm の波長領域での最大濃度部の発色色素の光学濃度を U-3410 型分光光度計（日立株式会社製）を用いて測定した。測定波長はそれぞれの発色色素の 600～700 nm における極大吸収波長で行った。

#### 《十点平均粗さ》

熱現像の処理前の試料について、十点平均粗さを下記に示す方法により測定した。

十点平均粗さ  $R_z$  ( $\mu\text{m}$ ) は、非接触 3 次元表面解析装置（WYKO 社 RST / PLUS）を用いて、 $463.4\ \mu\text{m} \times 623.9\ \mu\text{m}$  の面積の  $R_z$  を測定した。なお  $R_z$  の定義は、JIS 表面粗さ（B0601）に従った。測定は、 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$  の各試料について、 $1\text{ cm}$  間隔で碁盤目状に 100 分割し、各正方形領域の中心について測定を行ない、100 回の測定からその平均値と標準偏差を求めた。

結果を併せて表 1 に示す。

【0132】

【表 1】

試料 No.	一般式(YA) の化合物の種類 と添加量(g)	カプラーの 種類と添加量 (g)	現像主薬の 種類と添加量 (g)	一般式(1)の 還元剤の種類 と量(g)	一般式(2)の 還元剤の種類 と量(g)	一般式(1)の 還元剤の 質量比(%)	画像 濃度	平均 階調 Ga	銀色 調	光照射 画像 保存性	発色色 素の最 大濃度	備考
1	(YA-1) = 0.159	C-1 = 0.172	D-1 = 0.380	(1-1) = 4.20	(2-2) = 23.78	15	4.2	2.7	5.0	5.0	0.08	本発明
2	(YA-1) = 0.159	C-1 = 0.172	D-1 = 0.380	(1-7) = 4.20	(2-2) = 23.78	15	4.2	2.7	5.0	5.0	0.08	本発明
3	(YA-1) = 0.159	C-1 = 0.172	D-1 = 0.380	(1-10) = 4.20	(2-2) = 23.78	15	4.5	2.9	5.0	5.0	0.08	本発明
4	(YA-1) = 0.159	C-6 = 0.172	D-1 = 0.380	(1-1) = 4.20	(2-2) = 23.78	15	4.1	2.7	5.0	5.0	0.08	本発明
5	(YA-1) = 0.159	C-8 = 0.172	D-1 = 0.380	(1-1) = 4.20	(2-2) = 23.78	15	4.1	2.7	5.0	5.0	0.08	本発明
6	(YA-1) = 0.159	C-2 = 0.172	D-3 = 0.380	(1-1) = 4.20	(2-2) = 23.78	15	4.2	2.7	5.0	5.0	0.08	本発明
7	(YA-1) = 0.159	C-7 = 0.172	D-3 = 0.380	(1-1) = 4.20	(2-2) = 23.78	15	4.2	2.7	5.0	5.0	0.08	本発明
8	(YA-2) = 0.159	C-1 = 0.172	D-1 = 0.380	(1-1) = 4.20	(2-2) = 23.78	15	4.1	2.7	5.0	5.0	0.08	本発明
9	(YA-9) = 0.159	C-1 = 0.172	D-1 = 0.380	(1-1) = 4.20	(2-2) = 23.78	15	4.1	2.7	5.0	5.0	0.08	本発明
10	(YA-1) = 0.159	C-1 = 0.172	D-1 = 0.380	(1-1) = 4.20	(2-2) = 23.78	15	4.2	2.7	5.0	5.0	0.08	本発明
11	(YA-1) = 0.159	C-1 = 0.172	D-1 = 0.380	(1-1) = 4.20	(2-2) = 23.78	15	4.1	2.7	5.0	5.0	0.08	本発明
12	(YA-1) = 0.159	なし	なし	(1-1) = 4.20	(2-2) = 23.78	15	3.9	2.7	3.5	4.5	0.00	比較
13	(YA-1) = 0.159	C-1 = 0.172	D-1 = 0.380	なし	(2-1) = 27.98	0	3.6	2.6	2.5	2.5	0.08	比較
14	(YA-1) = 0.159	なし	なし	なし	(2-1) = 27.98	0	3.4	2.5	2.5	2.5	0.00	比較
15	(YA-1) = 0.159	C-1 = 1.204	D-1 = 2.66	なし	(2-2) = 27.98	0	4.0	2.7	2.5	4.0	0.56	比較

【0133】

表 1 から、比較の熱現像感光材料と比べて、本発明の熱現像感光材料は、高濃度で、銀色調、光照射画像保存性に優れていることが明らかである。

また、試料 10 と 1 を比較すると、搬送性、環境適性（生体内での蓄積性）については、試料 1 の方が優れた特性を有することが判った。また、試料 11 と 1 を比較すると、高温保存時の画像保存性については、試料 1 の方が優れた特性を有することが判った。

また、試料 1 ～ 15 について試料の表面、裏面の十点平均粗さを測定して  $R_z$  (E) /  $R_z$  (B) を求めたところいずれも 0.4 であった。

#### 【0134】

#### 【発明の効果】

本発明の熱現像感光材料は、高濃度で、光照射画像保存性、銀色調に優れており、更に高温保存時の画像保存性に優れ、あるいは、フィルムの搬送性、環境適性に優れている。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】

本発明の熱現像感光材料を処理する熱現像処理装置の一例を示す図である。

#### 【符号の説明】

1 ヒートドラム

2 対向ローラー

6 剥離爪

100 熱現像装置

110 給送部

120 露光部

130 現像部

140 供給ローラー対

141, 142, 143, 145 搬送ローラー対

144 供給ローラー対

150 冷却部

160 集積部

F フィルム

C フィルムトレイ

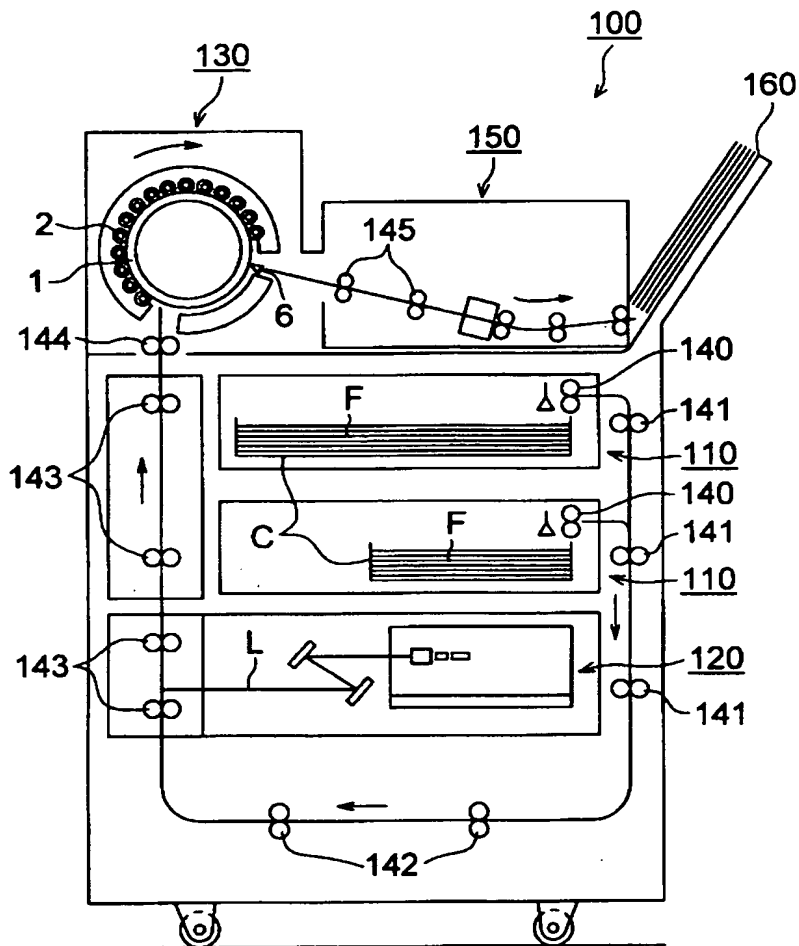
L レーザビーム



【書類名】

図面

【図 1】



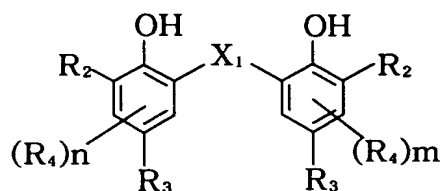
【書類名】 要約書

【要約】

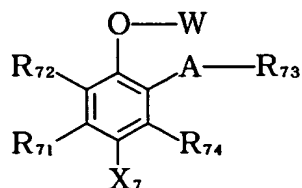
【課題】 高濃度であり、光照射画像保存性、銀色調に優れた熱現像感光材料及び画像形成方法を提供すること、更に、高温保存時の画像保存性に優れ、あるいはフィルムの搬送性、環境適性に優れた熱現像感光材料及び画像形成方法を提供すること。

【解決手段】 支持体上に、有機銀塩、ハロゲン化銀、バインダー、還元剤、カップラー、カップラーと反応して発色像を形成する現像主薬を含む熱現像感光材料において、前記還元剤が下記一般式（1）で表される化合物を含み、かつ前記カップラーが下記一般式（CP）で表される化合物であり、カップラーと現像主薬により形成される色素像の極大吸収波長における最大濃度の総和が0.01以上0.50以下である熱現像感光材料。

一般式（1）



一般式（CP）



【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 8 9 3 5 1
受付番号	5 0 3 0 0 5 0 9 3 3 9
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 5 年 3 月 2 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 3月27日

次頁無